

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 806 429 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.11.1997 Patentblatt 1997/46

(51) Int. Cl.⁶: C07F 9/655, C08K 5/5313,
C08L 63/00, C07F 9/6571

(21) Anmeldenummer: 97250149.8

(22) Anmeldetag: 06.05.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI NL

• Sprenger, Stephan, Dr.
21509 Glinde (DE)

(30) Priorität: 06.05.1996 DE 19619095

(74) Vertreter: UEXKÜLL & STOLBERG
Patentanwälte
Beselerstrasse 4
22607 Hamburg (DE)

(71) Anmelder: Schill & Seilacher GmbH & Co.
D-22113 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:
• Utz, Rainer, Dr.
20251 Hamburg (DE)

(54) Flammfeste Epoxidharze und Flammenschutzmittel für Epoxidharze

(57) Die Erfindung betrifft flammfeste Epoxidharze und Flammenschutzmittel für Epoxidharze, wobei auch neue Verbindungen und Zusammensetzungen vorgeschlagen werden. Die als Flammenschutzmittel verwendeten Verbindungen basieren auf Derivaten der 4-Hy-

droxy-butan-1-Phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters und sind vorzugsweise von den entsprechenden ungesättigten Verbindungen abgeleitet, insbesondere von der 4-Hydroxy-1.3-Butadien-1-Phosphinsäure und/oder ihrem intramolekularen Ester.

EP 0 806 429 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Flammenschutzmittel für Epoxidharze und daraus hergestellte Erzeugnisse sowie für Zusammensetzungen, die Epoxidverbindungen enthalten. Weiterhin betrifft die Erfindung neue Verbindungen und Zusammensetzungen, die für den genannten Einsatzzweck geeignet sind, sowie ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzungen. Schließlich betrifft die Erfindung flammfeste Epoxidharze und deren Verwendung.

Epoxidharze bzw. Epoxidharzsysteme werden heutzutage in den unterschiedlichsten Anwendungsbereichen eingesetzt, da sie über ein breites, individuell anpaßbares Eigenschaftsspektrum verfügen, und nach der Aushärtung sehr gute mechanische und chemische Kennwerte aufweisen. So werden Epoxidharzsysteme in Lacken und Beschichtungen, in Verklebungen der unterschiedlichsten Materialien, in Form- und Vergußmassen, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (und deren Vorstufe, den Prepregs) sowie vielen weiteren Gebieten eingesetzt.

Bei einer Reihe dieser Anwendungen wird eine Schwerbrennbarkeit bzw. eine sogenannte flammhemmende oder Flammenschutzrüstung gefordert. Dies ist besonders bei Einsatzgebieten wie Verbundwerkstoffen (Composites) für den Flugzeugbau oder Leiterplatten und Bauteilen für Elektronik-Anwendungen der Fall, wird jedoch auch oft bei Beschichtungen, Verklebungen und Formmassen gefordert.

Es hat daher nicht an Versuchen gemangelt, diese Forderung zu erfüllen. Eine Übersicht über das breite Spektrum der Flammenschutzrüstung von Epoxidharzsystemen gibt u.a. "Chemistry and Uses of Fire Retardants" von J.W. Lyons, erschienen 1970 im Verlag Wiley & Sons, Inc. Dort wird der Einsatz von Aluminiumverbindungen, halogenierten Verbindungen, auch mit Antimonverbindungen als Synergisten, sowie die Verwendung von Phosphorverbindungen beschrieben. Eine Übersicht über neuere Entwicklungen enthält u.a. "Fire and Flame Retardant Polymers" von A. Yehaskel, Noyes Data Corp., New Jersey, USA, 1979 oder "International Plastics Flammability Handbook", 2. Auflage, erschienen 1990 im Carl Hanser Verlag, München.

Zur Anwendung kommen derzeit eine ganze Reihe verschiedener Flammenschutzmittel wie etwa Aluminiumoxidhydrate, basische Aluminiumcarbonate, Magnesiumhydroxide, diverse Borate und Phosphate, die den Epoxidharzsystemen als nicht reaktives Additiv zugesetzt werden. Reaktive Systeme sind vor allem Halogenverbindungen, besonders bromierte Aromaten, die (oftmals unter Verwendung von Antimonverbindungen als Synergisten) vor oder während der Aushärtung chemisch in das dreidimensionale Netzwerk des Epoxidsystems eingebunden werden. Durch die Verwendung von reaktiven Flammenschutzkomponenten wird die Beeinträchtigung der Produkteigenschaften im Vergleich zu nicht reaktiven Additiven deutlich verringert.

Die am häufigsten verwendeten Halogenverbindungen führen jedoch zu erheblichen Problemen bei der Entsorgung von ausgehärteten Produkten aus Epoxidharzsystemen. Außerdem können im Schmelz- oder Brandfall toxikologisch außerordentlich bedenkliche Verbindungen entstehen. Dies führte zur Entwicklung einer Reihe von Phosphorverbindungen, welche reaktiv in die Epoxidharzmatrix eingebunden werden können.

Die DE 26 52 007 A1 offenbart phosphorhaltige Epoxidharze, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Flammfestausrüstung. Bei dem Herstellungsverfahren wird das Epoxidharz mit einem Phospholan umgesetzt.

Die DE 43 06 184 A1 offenbart Epoxidharzmischungen zur Herstellung von Prepregs und Verbundwerkstoffen, die ohne den Zusatz von externen Flammenschutzmitteln schwer brennbare Formstoffe liefern. Die Epoxidharzmischungen enthalten neben einem aromatischen Polyamin als Härter ein phosphormodifiziertes Epoxidharz, welches aus Struktureinheiten aufgebaut ist, die sich ableiten (a) von Polyepoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und (b) von wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe Phosphinsäuren, Phosphonsäuren, Pyrophosphonsäuren und Phosphonsäurehalbestern. Es wird näher ausgeführt, daß es sich bei den Phosphinsäuren um Dialkylphosphinsäuren, vorzugsweise mit 1-6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkylarylphosphinsäuren oder Diarylphosphinsäuren handelt. Beispielsweise genannte Phosphinsäuren sind Dimethylphosphinsäure, Methyläthylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure, Dipropylphosphinsäure, Äthylphenylphosphinsäure und Diphenylphosphinsäure.

Auch die DE 43 06 187 A1 beschreibt Epoxidharzmischungen zur Herstellung von Prepregs und Verbundwerkstoffen, die ohne den Zusatz von externen Flammenschutzmitteln schwer brennbare Formstoffe liefern. Diese Epoxidharzmischungen enthalten neben einem aromatischen Polyamin als Härter ein phosphormodifiziertes Epoxidharz, das aus Struktureinheiten aufgebaut ist, welche sich ableiten (a) von Polyepoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und (b) von Phosphinsäure- und/oder Phosphonsäureanhydriden.

In der DE 43 18 013 A1 sind fünfwertige Phosphor-Verbindungen beschrieben, die als Zwischenprodukt oder Flammenschutzadditiv eingesetzt werden können. Diese vorbekannten Verbindungen haben eine wesentlich andere Struktur als die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel.

Die DE 43 40 834 A1 betrifft phosphormodifizierte Epoxidharze, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Die Epoxidharze enthalten Struktureinheiten, die sich ableiten (a) von Polyepoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und (b) von Pyrophosphonsäuren und/oder Phosphonsäurehalbestern.

Die DT 26 46 216 A1 betrifft nicht Epoxidharze, sondern flammfeste Polyester. Als Flammenschutzmittel werden insbesondere Derivate des 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxids (nachfolgend als DOP bezeichnet) verwendet. Die Flammenschutzmittel werden hergestellt, indem das DOP, welches gegebenenfalls am Benzolkern sub-

stituiert ist, mit einer ungesättigten Verbindung mit einer esterbildenden funktionellen Gruppe umgesetzt wird, oder durch Veresterung mit einem Diol oder einer Carbonsäure gleichzeitig oder nach der vorstehend genannten Reaktion. Die ungesättigte Verbindung wird vorzugsweise aus Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Glutaconsäure etc., oder ihren Anhydriden und Estern ausgewählt. Besonders bevorzugt sind Itaconsäure oder niedere Alkylester oder das Anhydrid von Itaconsäure.

Forderungen, die an eine zeitgemäße FlammSchutzausrüstung für Epoxidharzsysteme gestellt werden, sind u.a. keine Verschlechterung der mechanischen und chemischen Eigenschaften wie z.B. Festigkeit, Modul, Thermoformbeständigkeit, Beständigkeit gegen Lösungsmittel und aggressive Chemikalien. Eine Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften ist jedoch genauso unerwünscht. Auch eine Verminderung der Haftung von Klebstoffen oder der Haftung an Geweben bei der Prepreg- oder Composite-Herstellung ist grundsätzlich auszuschließen. Auch dürfen Lagerstabilitäten von Einkomponentensystemen (z.B. Klebstoffe, Prepregs), die ja bereits einen Härter enthalten, nicht negativ beeinflusst werden.

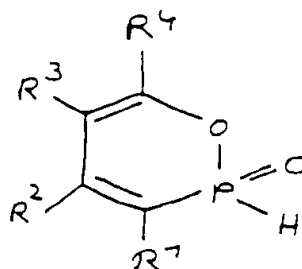
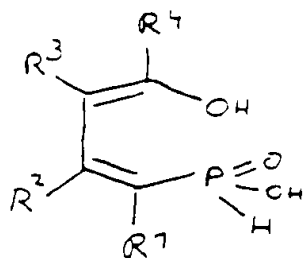
Im Hinblick auf die genannten Anforderungen besteht ein Bedürfnis nach einer verbesserten FlammSchutzausrüstung für Epoxidharzsysteme. Aufgabe der Erfindung ist es, neue Verbindungen und Zusammensetzungen zu schaffen, die für den genannten Einsatzzweck geeignet sind. Zur Aufgabe gehört auch die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung der neuen Zusammensetzungen. Weiterhin gehört zur Aufgabe, neben den neuen Verbindungen und Zusammensetzungen auch als solche bekannte Verbindungen für die Verwendung als FlammSchutzmittel für Epoxidharzsysteme vorzuschlagen. Schließlich betrifft die Aufgabe neue, flammfeste Epoxidharze, deren Verwendung und daraus hergestellte Erzeugnisse.

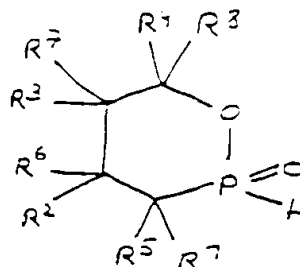
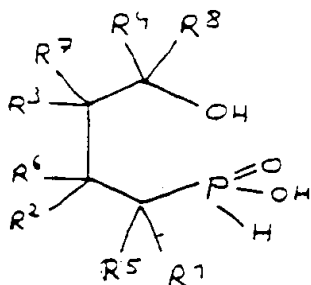
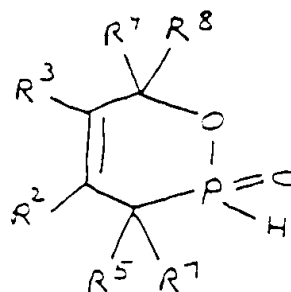
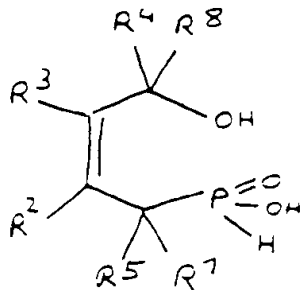
Die Aufgabe wird durch die in den unabhängigen Patentansprüchen bezeichneten Ausführungsformen der Erfindung gelöst. Besonders bevorzugte Ausführungsformen ergeben sich aus den abhängigen Patentansprüchen.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen FlammSchutzausrüstung besteht in ihrer universellen Einsetzbarkeit, d.h. ihrer Verwendbarkeit in völlig unterschiedlichen Anwendungsgebieten wie Composites (Verbundwerkstoffe), Leiterplatten, Vergußmassen, Formstoffen, Verklebungen, Lacken, Beschichtungen usw. Übliche Standardhärter können in Kombination mit der erfindungsgemäßen FlammSchutzausrüstung verwendet werden. Eine einwandfreie Mischbarkeit der erfindungsgemäßen FlammSchutzmittel mit Epoxidharzsystemen ist gegeben, so daß die FlammSchutzausrüstung den Erfordernissen der jeweiligen Anwendung angepaßt werden kann und eine optimale Verarbeitbarkeit gewährleistet ist.

In einer Vielzahl von Versuchen hat sich eine bestimmte Struktur von Phosphorverbindungen als besonders vorteilhaft herausgestellt, um die eingangs genannten Anforderungen zu erfüllen und die vorstehend genannten Vorteile zu erzielen. Die gemäß der Erfindung als FlammSchutzmittel eingesetzten Verbindungen können direkt mit Epoxidharzen und epoxidfunktionellen Verbindungen vermischt und verarbeitet werden, wobei dann die chemische Einbindung der Phosphorverbindungen zum größten Teil bei der Aushärtung erfolgt. Ebenso können diese Phosphorverbindungen jedoch auch vorher ganz oder teilweise mit epoxidfunktionellen Verbindungen umgesetzt werden und anschließend in reiner oder abgemischter Form verarbeitet werden. Vorteilhaft sind dabei die bessere Mischbarkeit mit Epoxidharzen sowie die einfachere Handhabung. Aus diesen verschiedenen Möglichkeiten ergeben sich unterschiedliche Ausführungsformen der Erfindung.

Alle Ausführungsformen der Erfindung beruhen auf der Erkenntnis, daß bestimmte Derivate und Zusammensetzungen, die von der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihrem intramolekularen Ester abgeleitet sind, sich besonders gut für die FlammSchutzausrüstung von Epoxidharzsystemen eignen. Die Derivate der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und ihrer intramolekularen Ester haben die folgende Struktur:





Die ringgeöffnete Säureform wird durch Abspaltung von Wasser in die cyclische Esterform überführt. Dabei steht die cyclische Esterform im Gleichgewicht mit der ringgeöffneten Säureform. Dieses Gleichgewicht kann thermisch beeinflusst werden. Sowohl die cyclische als auch die ringgeöffnete Form, als auch die Mischung beider, in jedem möglichen Verhältnis, können erfindungsgemäß zur FlammSchutzausrüstung von Epoxidharzsystemen eingesetzt werden.

Bei den Resten R^1 bis R^6 handelt es sich bevorzugt um Kohlenwasserstoffreste, die Bestandteil cyclischer, aliphatischer oder aromatischer Systeme sind. Insbesondere handelt es sich dabei um Fünf- oder Sechsringe. Auch heterocyclische und/oder mehrkernige Verbindungen können zur Erzielung der flammhemmenden Eigenschaften verwendet werden.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung von epoxyfunktionellen Verbindungen und ihr anschließender Einsatz in Epoxidharzsystemen zum Zwecke des FlammSchutzes. Im einzelnen handelt es sich dabei um die Epoxyfunktionalisierung der genannten Phosphorverbindungen durch Umsetzungen mit

1) Epichlorhydrin und verwandten Verbindungen,

2) Bisphenol-A und Bisphenol-F Epoxidharzen sowie deren Mischungen, auch in höheren Molekulargewichten,

3) novolakbasierten Epoxidharzen sowie novolak-/kresolbasierten Epoxidharzen.

4) sogenannten Reaktivverdünnern, d.h. di- bis pentaepoxyfunktionellen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Verbindungen, und

5) N-Glycidylverbindungen aus aromatischen oder cycloaliphatischen Aminen oder Polyaminen sowie

6) Gemischen der in 1) bis 5) beschriebenen Verbindungen.

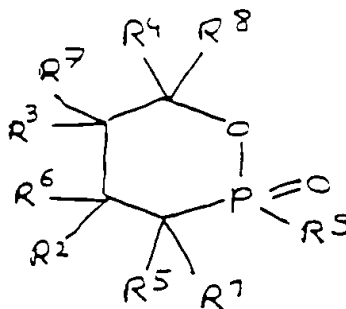
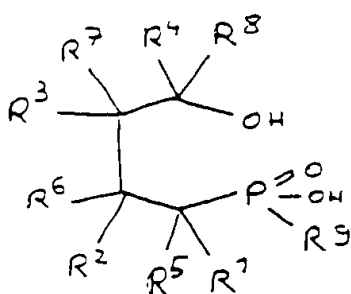
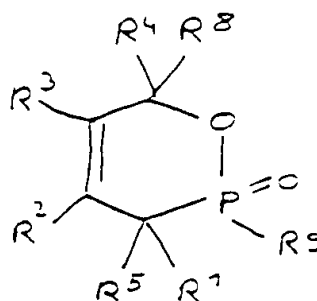
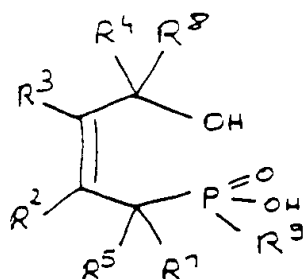
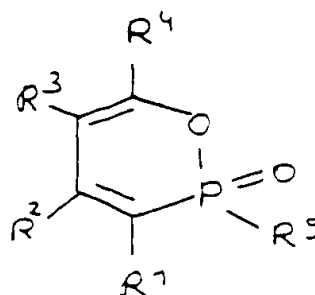
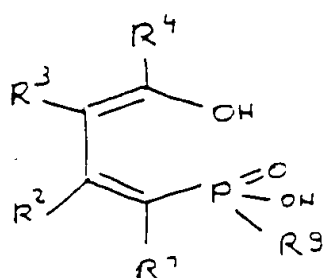
Gemäß dieser Ausführungsform werden die Epoxidverbindungen im Überschuß mit der ringgeöffneten und/oder ringgeschlossenen Phosphorverbindung umgesetzt, so daß als Produkt eine epoxyfunktionelle, phosphorhaltige Verbindung entsteht.

Es muß jedoch keineswegs immer eine vollständige, hundertprozentige Umsetzung zu einer epoxyfunktionellen Verbindung durchgeführt werden. Vielmehr kann es sinnvoll sein, nur eine teilweise Umsetzung durchzuführen, wobei als Produkt dann die jeweilige ringgeöffnete oder ringgeschlossene Phosphorverbindung in Mischung mit der epoxyfunktionalisierten Phosphorverbindung sowie nicht umgesetztem Reagenz, z.B. einem Bisphenol-A-Harz, vorliegt.

Ebenso können Mischungen von ringgeöffneter und ringgeschlossener Phosphorverbindung, ihre epoxyfunktionalisierten Umsetzungsprodukte und nicht umgesetztem Reagenz vorliegen. Auch können mehrere Reagenzien verwendet werden, ebenso können den reinen Umsetzungsprodukten oder den oben beschriebenen Mischungen weitere Additive hinzugefügt werden, so z.B. Reaktivverdünner zur Einstellung einer bestimmten Viskosität oder Tenside als Benetzungshilfen.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung oder Verwendung von Zwischenprodukten, die aus den vorher beschriebenen phosphorhaltigen Verbindungen hergestellt werden, zur flammhemmenden Ausrüstung von Epoxidharzen. Dies kann von Vorteil sein, wenn die weitere Umsetzung mit einer epoxyfunktionellen Verbindung, wie z.B. einem Bisphenol-A-Harz, exakt gesteuert werden soll. Solche Zwischenprodukte können z.B. die Umsetzungsprodukte der oben beschriebenen phosphorhaltigen Verbindungen mit Maleinsäure oder ähnlichen Verbindungen sein, wobei im Falle der Verwendung von Maleinsäure die ringgeschlossene Form der Phosphorverbindung an die Doppelbindung addiert wird. Ein anderes mögliches Zwischenprodukt ist das Umsetzungsprodukt der oben beschriebenen Phosphorverbindungen mit Itaconsäure. Auch können Säureanhydride als Reagenzien zur Herstellung der Zwischenstufen verwendet werden.

Gemäß einer Ausführungsform betrifft die Erfindung neue, epoxyfunktionelle Derivate der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure bzw. ihres intramolekularen Esters entsprechend folgenden Formeln:



in denen R^1 bis R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium oder Halogen enthält, mit der Maßgabe, daß höchstens drei der Reste R^1 bis R^4 Wasserstoff sind, und zwei oder mehr der Reste R^1 bis R^8 unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können, und R^9 eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die mindestens

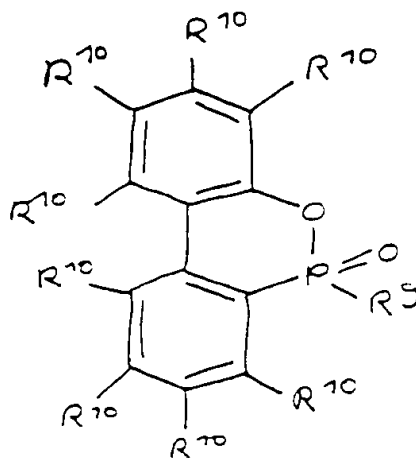
eine Epoxyfunktion aufweist, und die darüber hinaus ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium und Halogen enthalten kann.

Das erfindungsgemäße epoxyfunktionelle Derivat hat vorzugsweise einen Phosphorgehalt von 2 bis 16 Gew.-%. Bei diesem Phosphorgehalt stellt das Derivat ein besonders wirksames Flammenschutzmittel dar. Der Phosphorgehalt läßt sich durch geeignete Auswahl der Reste R^1 bis R^8 innerhalb des genannten Bereiches einstellen. Je größer z.B. die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in den Resten R^1 bis R^8 ist, umso kleiner ist der relative Beitrag des Phosphors aus der Phosphinsäuregruppe zum Molekulargewicht. Andererseits kann der Phosphorgehalt dadurch erhöht werden, daß einer der Reste R^1 bis R^8 Phosphor als Heteroatom enthält. Der Phosphorgehalt soll insbesondere 2 bis 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt 3 bis 8 Gew.-% betragen.

Vorzugsweise enthalten R^1 bis R^8 zusammen 6 bis 100 Kohlenstoffatome.

Diese neuen Verbindungen eignen sich hervorragend für den Einsatz als Flammenschutzmittel für Epoxidharzsysteme. Aufgrund ihrer Struktur sind sie auch sehr gut verarbeitbar und insbesondere mit Epoxidharzen gut mischbar.

Ein erfindungsgemäß besonders bevorzugtes Derivat der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure bzw. ihres intramolekularen Esters ist dadurch gekennzeichnet, daß die Esterform folgender Formel entspricht:

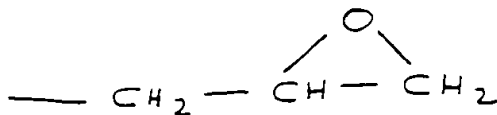


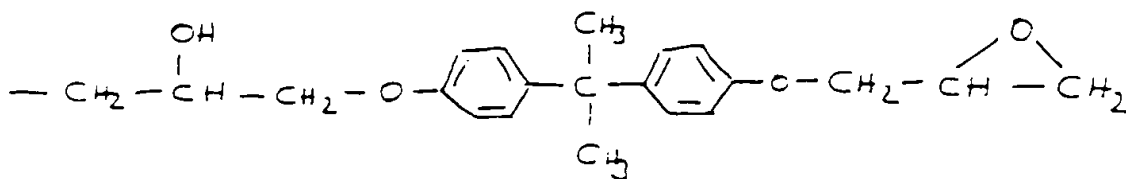
in der R^9 die angegebene Bedeutung hat und

die Reste R^{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium und Halogen enthält, wobei zwei oder mehr der Reste R^{10} unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können.

Wenn in dieser Formel alle Reste R^{10} Wasserstoff sind, dann handelt es sich bei den neuen Verbindungen um epoxyfunktionelle Derivate des 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxids (DOP). Zwar sind esterfunktionelle Derivate von DOP im Stand der Technik als Flammenschutzmittel für Polyesterfasern bekannt. Die Herstellung von epoxyfunktionellen Derivaten von DOP ist jedoch bislang nicht in Betracht gezogen worden.

Entscheidend ist also, daß bei den neuen Derivaten der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure bzw. ihres intramolekularen Esters der Rest R^9 mindestens eine Epoxyfunktion aufweist. Grundsätzlich kommen beliebige Kohlenwasserstoffreste in Betracht, die mindestens eine Epoxyfunktion aufweisen. Die Reste R^9 können auf aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen basieren, wobei auch Kombinationen wie Alkylaryl- oder Arylalkylreste in Betracht zu ziehen sind. Vorzugsweise ist der Rest R^9 von Epichlorhydrin oder dem Addukt aus Bisphenol A und Epichlorhydrin abgeleitet. In diesen Fällen entspricht R^9 folgenden Formeln:

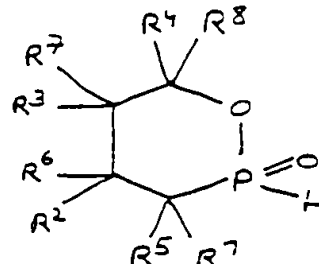
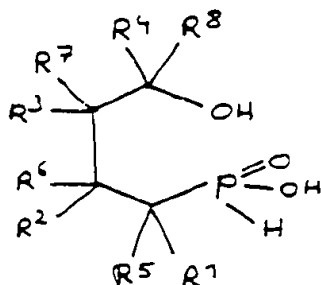
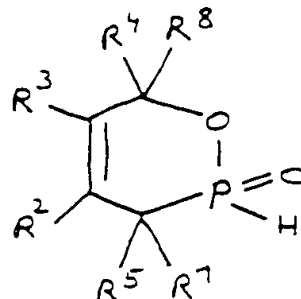
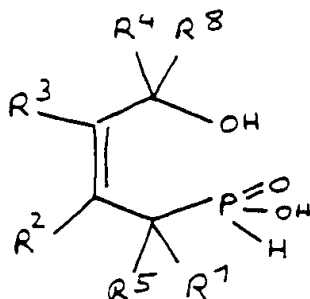
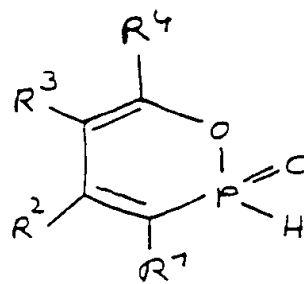
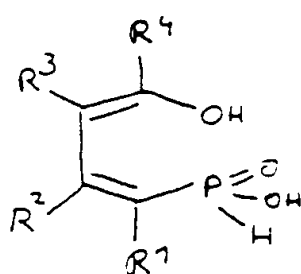




Der Rest R⁹ kann auch von dem Addukt aus Bisphenol F und Epichlorhydrin abgeleitet sein. Es kommt auch ein Addukt in Betracht, daß von einer Mischung aus Bisphenol-A und Bisphenol-F sowie Epichlorhydrin abgeleitet ist.

Neben den vorstehend genannten neuen Verbindungen betrifft die Erfindung auch neue Zusammensetzungen mit flammhemmenden Eigenschaften sowie ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzungen. Das Herstellungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man

a) mindestens ein Derivat der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters entsprechend folgenden Formeln:



in denen R¹ bis R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, mit

b) mindestens einer Komponente umgesetzt, die im Molekül mindestens eine Epoxidgruppe aufweist und in der Lage ist, mit der Phosphingruppe des Derivats a) unter Ausbildung einer Phosphor-Kohlenstoff-Bindung zu reagieren, wobei die als Reaktionsprodukt erhaltene Zusammensetzung reaktive Epoxidgruppen aufweist.

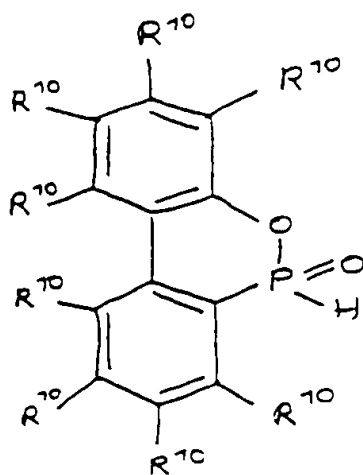
Als Komponente a) wird vorzugsweise ein Derivat mit einem Phosphorgehalt von 4 bis 29 Gew.-%, insbesondere 5 bis 12 Gew.-%, am meisten bevorzugt 6 bis 10 Gew.-% verwendet.

Weiterhin ist es erwünscht, daß die als Reaktionsprodukt erhaltene Zusammensetzung einen Phosphorgehalt von 2 bis 16 Gew.-% aufweist.

Vorzugsweise wird als Komponente a) ein Derivat verwendet, bei dem die Reste R¹ bis R⁸ zusammen 6 bis 100 Kohlenstoffatome enthalten.

Man geht also von einer monofunktionellen Phosphinsäure bzw. ihrem intramolekularen Ester aus, welche die Komponente a) darstellt. Diese Komponente a) wird mit einer weiteren Komponente b) umgesetzt, die in der Lage ist, mit der Phosphingruppe der Komponente a) unter Ausbildung einer Phosphor-Kohlenstoffbindung zu reagieren. Das Reaktionsprodukt ist dann eine difunktionelle Phosphinsäure bzw. deren intramolekularer Ester. Die Komponente b) weist im Molekül mindestens eine Epoxidgruppe auf. Das Reaktionsprodukt ist also ein epoxyfunktionelles Derivat der Phosphinsäure oder ihres intramolekularen Esters. Wie oben bereits angesprochen, ist es keineswegs immer erforderlich, eine vollständige, hundertprozentige Umsetzung zu der epoxyfunktionellen Verbindung durchzuführen. Die Erfindung erstreckt sich auch auf Zusammensetzungen, welche durch eine teilweise Umsetzung erhalten werden. Solche Zusammensetzungen können beispielsweise als Produkt die jeweilige ringgeöffnete oder ringgeschlossene Phosphorverbindung in Mischung mit der epoxyfunktionalisierten Phosphorverbindung sowie dem nicht umgesetzten Reagenz, z.B. ein Bisphenol-A-Harz, enthalten. In dem Produkt können auch die ringgeöffnete und die ringgeschlossene Phosphorverbindung sowohl in monosubstituierter als auch in disubstituierter Form vorliegen.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, daß man bei dem Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung ein Derivat der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure bzw. ihres intramolekularen Esters verwendet, dessen Esterform folgender Formel entspricht.



in der die Reste R¹⁰ die oben angegebene Bedeutung haben.

Als Komponente b) werden bei dem Verfahren vorzugsweise folgende Materialien verwendet:

Epichlorhydrin,

das Addukt aus Bisphenol-A und/oder Bisphenol F und Epichlorhydrin,

in Novolak basierte Epoxidharze und/oder novolak-/kresolbasierte Epoxidharze.

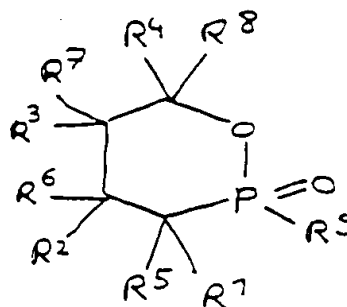
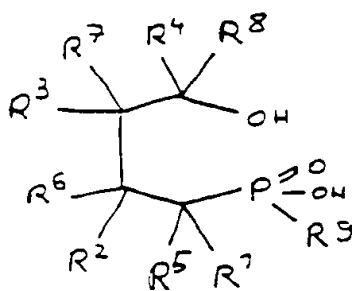
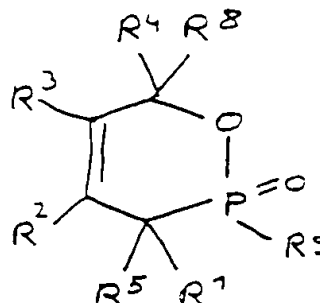
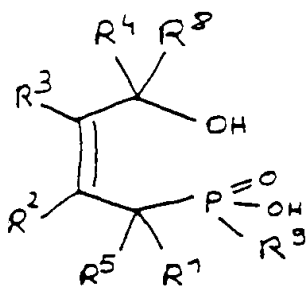
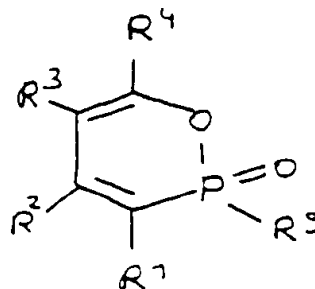
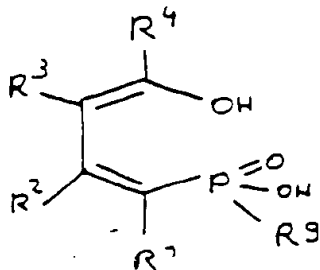
Reaktivverdünner, welche mindestens eine Verbindung ausgewählt aus di- bis pentaepoxyfunktionellen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Verbindungen enthalten, oder

N-Glycidylverbindungen aus aromatischen oder cycloaliphatischen Aminen bzw. Polyaminen sowie

Gemische der vorstehend beschriebenen Verbindungen.

Die Erfindung bezieht sich auf das vorstehend beschriebene Herstellungsverfahren sowie auf die Zusammensetzungen, die gemäß diesem Verfahren erhältlich sind. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Zusammensetzungen als Flammschutzmittel für Epoxidharze in unvernetzter, teilweise vernetzter oder vernetzter Form, für unter Verwendung von Epoxidharzen hergestellte Erzeugnisse, und für Zusammensetzungen, die niedermolekulare Epoxidverbindungen enthalten und aus diesen bestehen, wie insbesondere Reaktivverdünner.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung von Derivaten der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters entsprechend folgenden Formeln:



in denen R^1 bis R^8 die oben angegebene Bedeutung haben und

R^9 Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die mindestens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus Epoxygruppen, α , β -Diolgruppen und Carbonsäure-, -ester- und -anhydridgruppen aufweist, und die darüber hinaus ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium und Halogen enthalten kann.

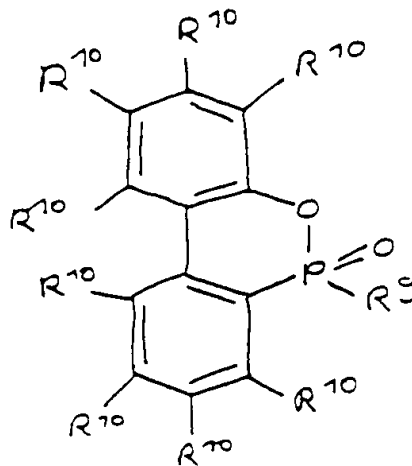
als Flammschutzmittel für Epoxidharze in unvernetzter, teilweise vernetzter oder vernetzter Form, unter Verwen-

derung von Epoxidharzen hergestellte Erzeugnisse, und Zusammensetzungen, die niedermolekulare Epoxidverbindungen enthalten oder aus diesen bestehen, insbesondere Reaktivverdünner.

Das erfindungsgemäß verwendete Derivat hat vorzugsweise einen Phosphorgehalt von 2 bis 16 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt von 3 bis 8 Gew.-%.

Vorzugsweise wird ein Derivat verwendet, bei dem die Reste R^1 bis R^6 zusammen 6 bis 100 Kohlenstoffatome enthalten.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines Derivats der 4-Hydroxy-butan-1-Phosphinsäure bzw. ihres intramolekularen Esters, bei dem die Esterform der folgenden Formel entspricht:



in der R^9 und R^{10} die oben angegebene Bedeutung haben.

Gemäß der Erfindung können also als Flammenschutzmittel für Epoxidharzsysteme neben den oben beschriebenen neuen Verbindungen und Zusammensetzungen auch bestimmte ausgewählte Verbindungen verwendet werden, die als solche im Stand der Technik bereits bekannt sind. Zu den Beispielen für solche bereits bekannte Verbindungen, die erfindungsgemäß verwendet werden können, gehören: DOP, das Umsetzungsprodukt von DOP mit Maleinsäure, das Umsetzungsprodukt von DOP mit Itaconsäure.

Die erfindungsgemäße Verwendung umfaßt insbesondere die folgenden Alternativen:

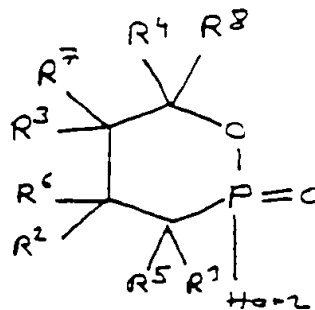
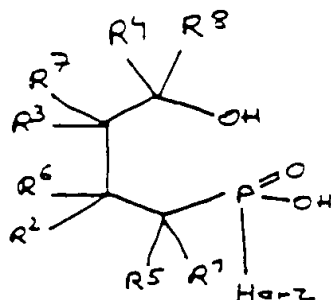
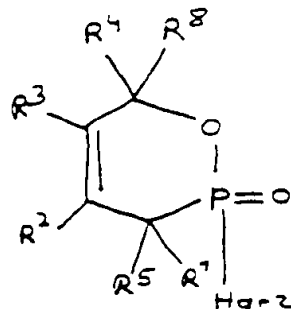
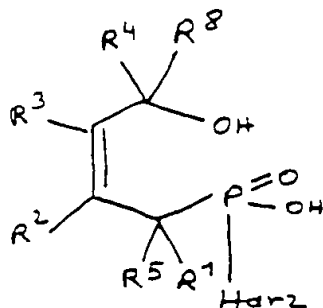
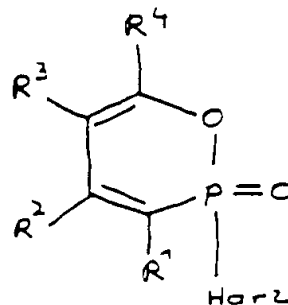
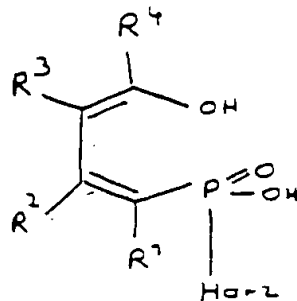
- Verwendung der monofunktionellen Phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters als Flammenschutzmittel. In diesem Fall wird beispielsweise die monofunktionelle Verbindung mit einem oligomeren Epoxidharz vermischt. Die Phosphinsäuregruppe kann mit einer der Epoxidgruppen des Epoxidharzes reagieren. Die Umsetzung kann teilweise oder vollständig erfolgen, wodurch mindestens ein Teil des Flammenschutzmittels chemisch an das Epoxidharz gebunden wird.
- Die monofunktionelle Phosphinsäure und/oder ihr intramolekularer Ester werden zunächst in ein Zwischenprodukt überführt, welches eine difunktionelle Phosphinsäure und/oder deren intramolekularer Ester ist. Dieses Zwischenprodukt weist eine zusätzliche funktionelle Gruppe auf, welche in der Lage ist, mit einem der anderen Bestandteile des Epoxidharzsystems, insbesondere einem oligomeren Epoxidharz, zu reagieren. Diese zusätzliche funktionelle Gruppe kann selbst eine Epoxidfunktion sein. Es kann aber auch eine α,β -Diolgruppe, eine Carbonsäuregruppe, eine Carbonsäureanhydridgruppe, eine Estergruppe oder eine andere funktionelle Gruppe sein, die die chemische Einbindung des Flammenschutzmittels in die ausgehärtete Epoxidharzstruktur erlaubt. Der Einsatz derartiger Zwischenprodukte kann vorteilhaft sein, weshalb diese Ausführungsform erfindungsgemäß bevorzugt ist.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung geht man insbesondere so vor, daß man das Flammenschutzmittel mit dem unvernetzten oder teilweise vernetzten Epoxidharz vermischt, mindestens einen Härter zusetzt und die so erhaltene Zusammensetzung unter Aushärten in das gewünschte Erzeugnis überführt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung flammfeste Epoxidharze. Sie erstreckt sich sowohl auf unvernetzte oder teilweise vernetzte flammfeste Epoxidharze als auch auf die unter Vernetzung und Aushärtung erhaltenen flammfesten Epoxidharz-Erzeugnisse. Die flammfesten Epoxidharze können unter Verwendung des erfindungsgemäßen Flammenschutzmittels hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße flammfeste Epoxidharz enthält vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-% Phosphor in der Harzmasse. Dabei ist unter "Harzmasse" nur das Gesamtgewicht von eingesetztem Epoxidharz und Flammenschutzmittel zu verstehen. Weitere gegebenenfalls eingesetzte Komponenten wie Härter, Füllstoff oder Glasfasermatte bleiben bei der Bestimmung des Phosphorgehaltes außer Betracht. Ein Vorteil der erfindungsgemäßen flammfesten Epoxidharze ist darin zu sehen, daß sie unter Verwendung eines reaktiven Flammenschutzmittels hergestellt worden sind. Mindestens ein Teil des reaktiven Flammenschutzmittels reagiert mit dem Epoxidharz und/oder dem gegebenenfalls eingesetzten Härter. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, daß mindestens 50 Gew.% des Phosphorgehaltes chemisch in das Epoxidharz eingebunden sind.

Andererseits kann man das erfindungsgemäße flammfeste Epoxidharz auch unmittelbar über ein Strukturmerkmal definieren. Das Epoxidharz ist dadurch gekennzeichnet, daß es als Teil seiner unvernetzten, teilweise vernetzten oder vernetzten Struktur Einheiten aufweist, die von der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihrem intramolekularen Ester abgeleitet und über deren Phosphoratom gebunden sind, wobei die Einheiten folgenden Formeln

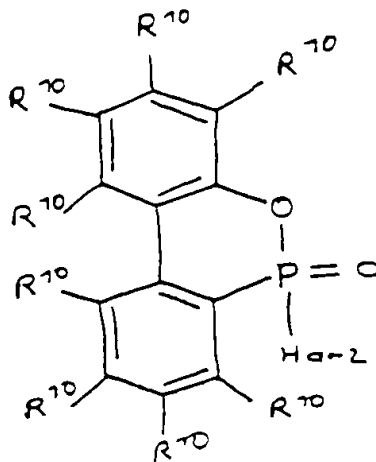


entsprechen, in denen R¹ bis R⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium oder Halogen enthält, wobei zwei oder mehr der Reste R¹ bis R⁸ unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können.

Es ist erwünscht, daß in den Einheiten höchstens drei der Reste R^1 bis R^4 Wasserstoff sind. Insbesondere enthalten die Reste R^1 bis R^8 zusammen 6 bis 100 Kohlenstoffatome.

Auch hier ist es bevorzugt, daß das Epoxidharz 2 bis 7 Gew.-% Phosphor in der Harzmasse enthält, wobei unter Harzmasse das Gesamtgewicht von eingesetztem Harz und Flammenschutzmittel ohne Berücksichtigung weiterer Komponenten wie Härter, Füllstoff oder Glasfasermatte zu verstehen ist.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das flammfeste Epoxidharz dadurch gekennzeichnet, daß es Einheiten aufweist, die von der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihrem intramolekularem Ester abgeleitet sind, wobei die Esterform der Einheiten folgender Formel entspricht



in der die Reste R^{10} die oben angegebene Bedeutung haben.

Alle Ausführungsformen der Erfindung betreffen Derivate der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters, wobei in allen Formeln jeweils identisch die Reste R^1 bis R^8 vorhanden sind, die unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe bedeuten. Bei den Kohlenwasserstoffen kann es sich um lineare oder verzweigte Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen, Arylgruppen, Alkylarylgruppen oder Arylalkylgruppen handeln, wobei auch Kombinationen der vorstehend genannten Möglichkeiten in Betracht zu ziehen sind. Die Kohlenwasserstoffgruppen können untereinander zu gesättigten und ungesättigten Cyclen verknüpft sein, wobei Fünfringe und Sechsringe bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist die Verknüpfung zu Benzolkernen unter Einbezug des Grundgerüsts. Die Reste R^5 bis R^8 sind, falls sie vorhanden sind, normalerweise Wasserstoff.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der flammfesten Epoxidharze zur Herstellung von Überzügen und Formkörpern. Weiterhin betrifft die Erfindung Erzeugnisse, die unter der Verwendung der flammfesten Epoxidharze hergestellt worden sind. Als Beispiele für derartige Erzeugnisse seien genannt:

- Prepregs und Verbundstoffe auf der Basis von anorganischen oder organischen Verstärkungsmaterialien in Form von Fasern, Vliesen oder Geweben, oder von Flächenstoffen;
- Leiterplatten, hergestellt aus Glasfasergewebe und Epoxidharzmischungen;
- Formkörper aller Art; und
- Erzeugnisse mit Überzügen aus Epoxidharz.

Für die flammfeste Ausrüstung von Epoxidharzen, die im Elektronikbereich eingesetzt werden, eignet sich besonders gut die ringgeschlossene Form, d.h. die Derivate des intramolekularen Esters der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure.

Am meisten bevorzugt werden für diesen Einsatzbereich Flammenschutzmittel, die sich von der ringgeschlossenen Form des DOP ableiten.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Die Prüfmethode und Normen, nach denen die Schwerentflammbarkeit geprüft wurde, sind beschrieben in: "International Plastics Flammability Handbook", 2. Auflage, von Jürgen Troitzsch, erschienen im Carl Hanser Verlag, München, Wien, New York, 1990.

Beispiel 1)

Herstellung einer Mischung einer ringgeöffneten Phosphorverbindung mit einem Epoxidharz:

Als Phosphorverbindung wurde 9.10-Dihydro-9-oxa-10-phosphanthren-10-oxid in der ringgeöffneten Form eingesetzt (Schmelzpunkt ca. 95°C), hier als DOP 95 bezeichnet.

Es wurden 600 g eines Bisphenol-A-Standardharzes in einem Vierhalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Thermofühler vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Dann wurden 400 g DOP 95 in mehreren Portionen zugegeben und eingearbeitet. Es wurde eine weitere Stunde bei 60°C gerührt. Das Produkt war ein weißes, viskoses Gemisch mit einem Epoxyäquivalentgewicht von 308 (EEW des Standardharzes 185).

Nach Aushärtung mit der stöchiometrischen Menge Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (MHHPSA) für zwei Stunden bei 140°C erfüllt eine solche Gußmasse V0 nach UL94 (Prüfnorm der Underwriter Laboratories, beschrieben s. o.).

Im zweiten Falle wurde statt 600 g Standardharz 500 g Standardharz und 100 g des Diglycidylethers des Hexandis (ein sog. Reaktivverdünner) verwendet. Die Viskosität des erhaltenen Gemisches liegt dabei deutlich tiefer als im ersten Fall und erleichtert damit die Verarbeitbarkeit. Das EEW wurde zu 280 bestimmt. Nach Aushärtung mit MHHPSA erfüllt auch diese Mischung V0 nach UL 94.

Beispiel 2)

Umsetzung einer ringgeöffneten Phosphorverbindung mit einem Epoxidharz:

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Temperaturfühler wurden 600 g eines Bisphenol-A-Standardharzes vorgelegt und auf 120°C erwärmt. Dann erfolgte die portionsweise Zugabe von 400 g DOP 95. Dieses schmolz beim Kontakt mit dem Harz. Unter Erwärmung auf 160°C fand die Reaktion statt. Durch Rühren für weitere zwei Stunden bei 160°C wurde die Reaktion vervollständigt. Das Produkt war ein klares Festharz mit einem Epoxyäquivalentgewicht von 230.

Nach Aushärtung mit der stöchiometrischen Menge MHHPSA (2 Stunden bei 140°C) erfüllte das Harz im Test V0 nach UL 94.

Beispiel 3)

Herstellung einer Mischung einer ringgeschlossenen Phosphorverbindung mit einem Bisphenol-A-Standardharz:

In einem Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Temperaturfühler wurden 600 g eines Bisphenol-A-Standardharzes (EEW 185) bei 80°C vorgelegt. In einem darüber angebrachten Reaktionskolben (mit Sumpfabfluß) wurden 400 g DOP 95 zunächst aufgeschmolzen. Dann wurde auf 160°C erhitzt und Vakuum angelegt. Dabei entsteht unter Wasserabspaltung die ringgeschlossene Form der Phosphorverbindung, sie sei hier DOP 118 genannt. Das entstehende Wasser wurde abdestilliert, anschließend auf 120°C abgekühlt. Dann wurde das noch flüssige DOP 118 langsam unter Rühren zum Harz zugetropft. Eine Stunde Nachrühren zur Homogenisierung. Nach dem Abkühlen lag eine weiße, sehr viskose Mischung vor. Das Epoxyäquivalentgewicht wurde zu 205 bestimmt.

Nach Aushärtung mit der stöchiometrischen Menge MHHPSA (2 Stunden bei 140°C) erfüllte der Gießkörper V0 nach UL 94.

Beispiel 4)

Umsetzung einer ringgeschlossenen Phosphorverbindung mit einem Bisphenol-A-Standardharz:

Es wurde wie in Beispiel 3) verfahren, jedoch mit folgenden Unterschieden: Die Temperatur des Bisphenol-A-Standardharzes betrug 160°C, außerdem wurden 0.04% eines Katalysators zur Steuerung der Reaktion zugesetzt. Nachdem die gesamte Menge an DOP 118 portionsweise zugegeben wurde, wurde noch für weitere zwei Stunden bei 160°C gerührt, um eine komplette Umsetzung zu erhalten. Nach dem Abkühlen lag ein festes, transparentes Harz vor. Das Epoxyäquivalentgewicht wurde zu 720 bestimmt, der Erweichungspunkt lag bei 79°C.

Das Harz wurde mit den entsprechenden stöchiometrischen Mengen von a) MHHPSA, b) Triethylentetramin und c) Dicyandiamid jeweils 2 Stunden bei 140°C (im Falle c) bei 170°C) ausgehärtet. Alle Gießkörper erfüllten unabhängig vom Härtertyp und der Härtermenge V0 nach UL 94.

Beispiel 5

Umsetzung einer ringgeschlossenen Phosphorverbindung mit einem Novolak-Epoxidharz, gelöst in MEK:

In einem Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Temperaturfühler wurden 600 g eines Novolak-Epoxidharzes (EEW 180), 80%ig in Methylethylketon gelöst, vorgelegt. Nach Aufheizen auf 105°C wurden 0.04% eines Ka-

talysators zugegeben. Das flüssige DOP 118 wurde wie im Beispiel 3) beschrieben unter Rühren langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurden weitere 4 Stunden unter leichtem Rückfluß gerührt (bei 105°C).

Das entstandene hochviskose, leicht trübe Produkt wies einen Festgehalt von 86%, ein EEW von 720 und eine dynamische Viskosität (25°C) von 800 Pa*s auf.

Mit der stöchiometrischen Menge an MHHPSA wurden Probenkörper hergestellt, wobei zum Abzug des Lösungsmittels stufenweise ausgehärtet wurde: 2 Stunden bei 60°C, 2 Stunden bei 90°C, 2 Stunden bei 140°C. Die Probekörper erfüllten V0 nach UL94.

Beispiel 6

Umsetzung einer ringgeschlossenen Phosphorverbindung mit einer Mischung eines Bisphenol-A-Standardharzes und eines Reaktivverdünners.

Es wurde verfahren wie in Beispiel 4), jedoch wurde eine 1:1 Mischung von DGEBA und dem Triglycidylether des Trimethylolpropanes anstelle des Standardharzes eingesetzt. Das Produkt ist ein klares Festharz mit einem Erweichungspunkt von 51°C und einem EEW von 440.

Beispiel 7)

Umsetzung einer ringgeschlossenen Phosphorverbindung mit Epichlorhydrin:

400 g DOP 118, 860 g Epichlorhydrin und eine katalytische Menge Tetrabutylammoniumchlorid (als 50%ige Lösung in Wasser), wurden in einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleichrohr und Rückflußkühler mit Wasserabscheider und einem Thermometer, vorgelegt. Nachdem die gesamte Apparatur auf ein Vakuum von ca. 150 mbar eingestellt war, wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren auf ca. 60°C aufgeheizt, bis das Epichlorhydrin zu sieden begann. Nachdem der Wasserabscheider mit Epichlorhydrin gefüllt war, wurde begonnen, eine 50%ige wäßrige NaOH-Lösung (2 mol) über den Tropftrichter so einzutragen, daß das eingebrachte Wasser sofort azeotrop abdestilliert. Anschließend wurde weiterhin unter Rückfluß gekocht, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde zunächst das ausgefallene NaCl abfiltriert. Dann erfolgte die Abdestillation des überschüssigen Epichlorhydrins (gegen Ende unter Vakuum von 15 mbar, bei Sumpftemperatur von 90°C).

Das EEW des Produktes wurde zu 320 bestimmt. Eine Mischung von 100 g des Produktes mit 150 g eines Bisphenol-A-Standardharzes wurde mit der stöchiometrischen Menge von a) MHHPSA und b) Dicyandiamid ausgehärtet (2 Stunden bei 140°C bzw. 2 Stunden bei 170°C). Die Probekörper beider Aushärtungen erfüllten V0 nach UL 94.

Beispiel 8

Umsetzung einer säurefunktionalisierten, ringgeschlossenen Phosphorverbindung mit einem Bisphenol-A-Standardharz:

DOP 118 wurde zunächst mit Itaconsäure umgesetzt und durch Auskristallisieren gereinigt. Das Umsetzungsprodukt, es sei DOP-ITS genannt, ist ein weißes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 188°C.

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Thermofühler wurden 400 g eines Bisphenol-A-Standardharzes sowie 0.06% eines Katalysators bei 160°C vorgelegt. 100 g DOP-ITS wurden in kleinen Portionen zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde weitere 2 Stunden bei 160°C gerührt. Als Produkt erhielt man ein leicht gelbliches, hochviskoses Harz. Das Epoxyäquivalentgewicht wurde zu 270 bestimmt.

Mit der stöchiometrischen Menge an MHHPSA wurden Probekörper hergestellt (Aushärtung 2 Stunden bei 140°C). Diese erfüllten im Brandtest V1 nach UL94.

Das in den vorstehenden Beispielen erwähnte DOP oder dessen am Benzolkern substituierte Derivate können aus 2-Hydroxybiphenyl oder dessen kernsubstituierten Derivaten und Phosphortrichlorid synthetisiert werden (vgl. J. P.-AS 45397/1974).

Weitere Derivate von DOP, die funktionelle Gruppen aufweisen, welche mit den Bestandteilen von Epoxidharzsystemen reagieren können, und die sich für den erfindungsgemäßen Einsatz als Flammenschutzmittel für Epoxidharzsysteme eignen, sind in der DT 26 46 218 A1 beschrieben, auf deren Offenbarung hier ausdrücklich bezüglich der Struktur und Herstellung derartiger Verbindungen Bezug genommen wird. Von den in der DT 26 46 218 A1 beschriebenen Derivaten des DOP sind insbesondere diejenigen geeignet, welche eine Monocarbonsäuregruppe, eine Dicarbonsäuregruppe, eine Monocarbonsäureestergruppe, eine Dicarbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäureanhydridgruppe aufweist.

Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Flammenschutzmittels ist darauf zu achten, daß die eingesetzten Mengen der Ausgangsmaterialien so gewählt werden, daß der Phosphorgehalt in dem erhaltenen Flammenschutzmittel vorzugsweise innerhalb der oben angegebenen Bereiche liegt. Wenn der Phosphorgehalt des Flammenschutzmittels zu niedrig ist, kann das Flammhemmungsvermögen des erhaltenen Flammenschutzmittels nicht ausreichend sein. Ist um-

gekehrt der Phosphorgehalt in dem Flammenschutzmittel zu hoch, dann kann es schwierig sein, ein zufriedenstellendes Endprodukt zu erhalten.

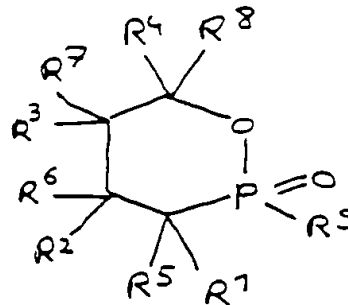
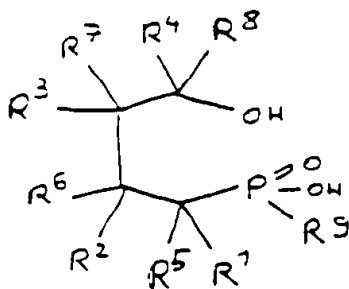
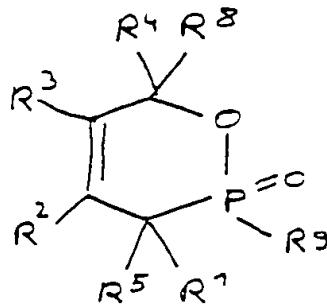
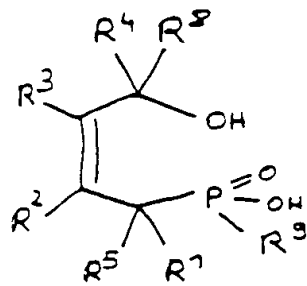
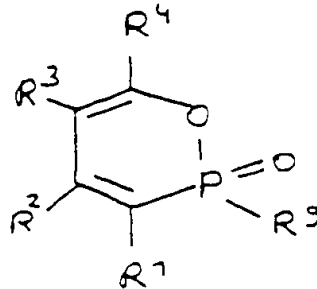
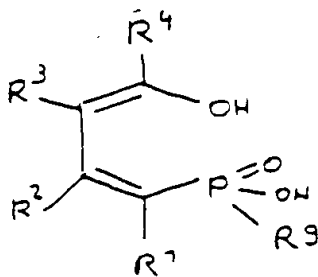
Bei den erfindungsgemäßen flammfesten Epoxidharzen in unvernetzter, teilweise vernetzter oder vernetzter Form kann der Phosphorgehalt niedriger sein als bei den erfindungsgemäßen Flammenschutzmitteln. Dies ergibt sich aus den oben angegebenen Bereichen.

Die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen flammfesten Epoxidharze sind so gut, daß kein wahrnehmbarer Unterschied zu den Eigenschaften von entsprechenden Produkten festzustellen ist, die ohne Verwendung der erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel hergestellt worden sind. Anders kann es allerdings sein, wenn eine zu große Menge des Flammschutzmittels verwendet wird.

Wie aus den angegebenen Formeln ersichtlich, sind in den Ansprüchen und der Beschreibung unter Derivaten der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure auch Derivate der 4-Hydroxy-2-buten-1-phosphinsäure sowie der 4-Hydroxy-1,3-butadien-1-phosphinsäure zu verstehen.

Patentansprüche

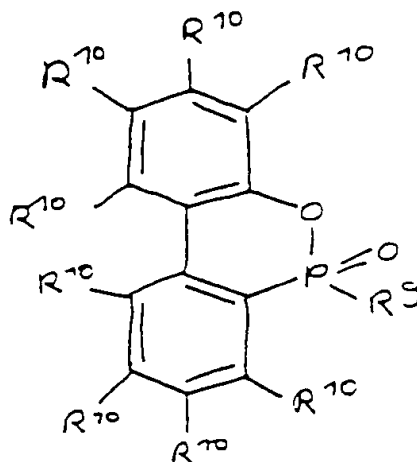
1. Derivat der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters entsprechend folgenden Formeln:



in denen R¹ bis R⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebe-

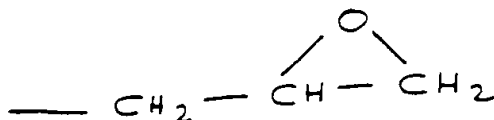
nenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium oder Halogen enthält, mit der Maßgabe, daß höchstens drei der Reste R^1 bis R^4 Wasserstoff sind, und zwei oder mehr der Reste R^1 bis R^8 unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können, und R^9 eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die mindestens eine Epoxyfunktion aufweist, und die darüber hinaus ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium und Halogen enthalten kann.

2. Derivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Phosphorgehalt von 2 bis 16 Gew.-% aufweist.
3. Derivat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 bis R^8 zusammen 6 bis 100 Kohlenstoffatome enthalten.
4. Derivat der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Esterform folgender Formel entspricht:



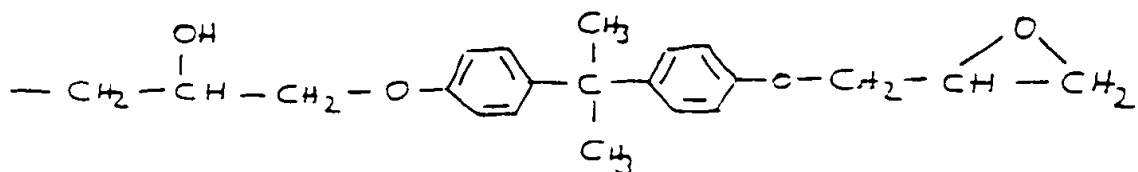
in der R^9 die angegebene Bedeutung hat und die Reste R^{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium und Halogen enthält, wobei zwei oder mehr der Reste R^{10} unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können.

5. Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R^9 von Epichlorhydrin abgeleitet ist und der Formel



entspricht.

6. Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R^9 von dem Addukt aus Bisphenol A und Epichlorhydrin abgeleitet ist und der Formel

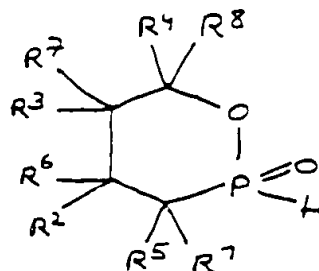
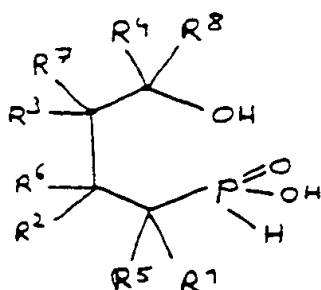
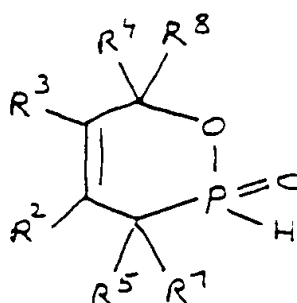
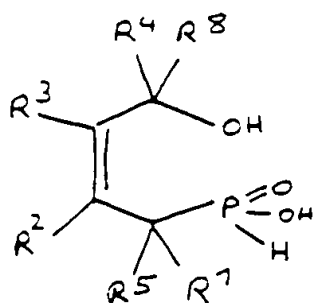
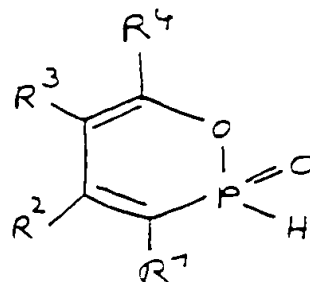
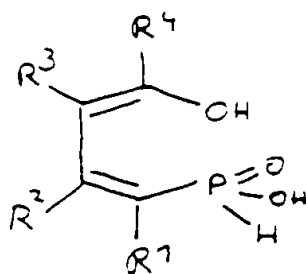


entspricht.

7. Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R^9 von dem Addukt aus Bisphenol F und Epichlorhydrin abgeleitet ist.

8. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung mit flammhemmenden Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) mindestens ein Derivat der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters entsprechend folgenden Formeln:



In denen R^1 bis R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium oder Halogen enthält, mit der Maßgabe, daß höchstens drei der Reste R^1 bis R^4 Wasserstoff sind, wobei zwei oder mehr der Reste R^1 bis R^8 unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können, mit

b) mindestens einer Komponente umsetzt, die im Molekül mindestens eine Epoxidgruppe aufweist und in der Lage ist, mit der Phosphingruppe des Derivats a) unter Ausbildung einer Phosphor-Kohlenstoff-Bindung zu reagieren.

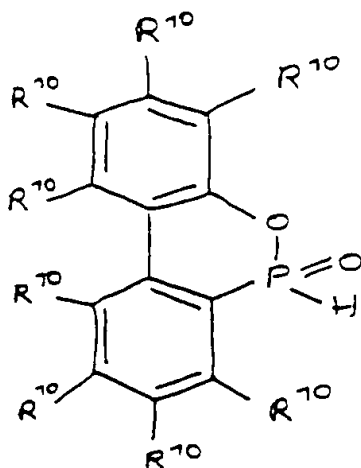
wobei die als Reaktionsprodukt erhaltene Zusammensetzung reaktive Epoxidgruppen aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente a) ein Derivat mit einem Phosphorgehalt von 4 bis 29 Gew.-% verwendet.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Reaktionsprodukt mit einem Phosphorgehalt von 2 bis 16 Gew.-% herstellt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente a) ein Derivat verwendet, bei dem die Reste R^1 bis R^8 zusammen 6 bis 100 Kohlenstoffatome enthalten.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Derivat der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters verwendet, dessen Esterform folgender Formel entspricht:



in der die Reste R^{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium oder Halogen enthält, wobei zwei oder mehr der Reste R^{10} unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können

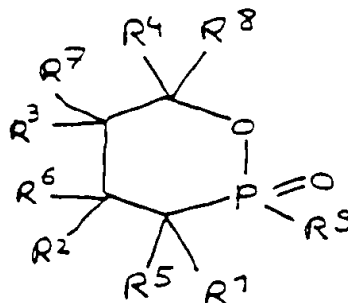
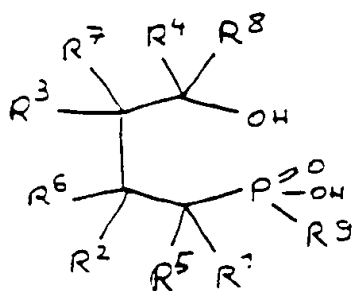
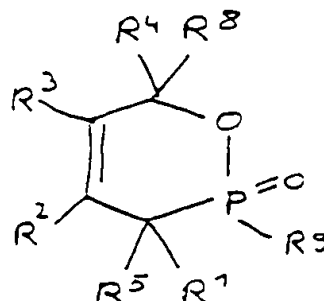
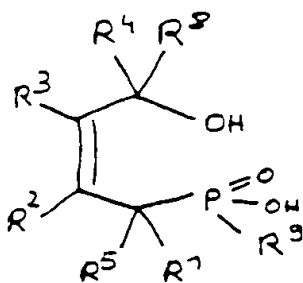
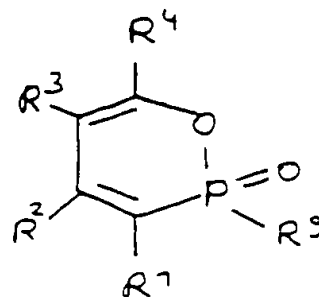
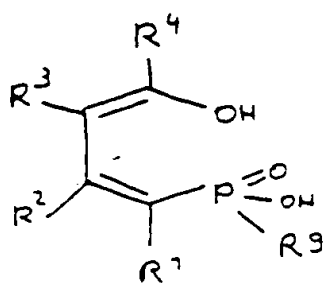
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) Epichlorhydrin verwendet.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) das Addukt aus Bisphenol A und Epichlorhydrin verwendet.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) das Addukt aus Bisphenol F und Epichlorhydrin oder eine Mischung aus dem Addukt aus Bisphenol F und Epichlorhydrin mit dem Addukt aus Bisphenol A und Epichlorhydrin verwendet.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) novolak-basierte Epoxidharze und/ oder novolak-/kresolbasierte Epoxidharze verwendet.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) Reaktivverdünnern verwendet, welche mindestens eine Verbindung ausgewählt aus di- bis pentaepoxidfunktionellen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Verbindungen enthalten.
18. Zusammensetzung mit flammhemmenden Eigenschaften, welche reaktive Epoxidgruppen aufweist, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 17.
19. Verwendung der Zusammensetzung gemäß Anspruch 18 als Flammenschutzmittel für (i) Epoxidharze in unvernetzter, teilweise vernetzter oder vernetzter Form, (ii) unter Verwendung von Epoxidharzen hergestellte Erzeugnisse, und (iii) Zusammensetzungen, die niedermolekulare Epoxidverbindungen enthalten oder aus diesen bestehen, insbesondere Reaktivverdünner.
20. Verwendung von Derivaten der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters entsprechend folgenden Formeln:



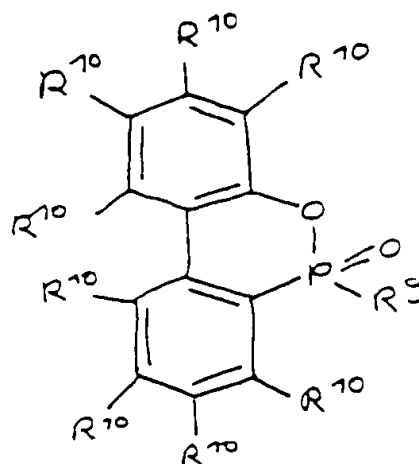
in denen R^1 bis R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium oder Halogen enthält, mit der Maßgabe, daß höchstens drei der Reste R^1 bis R^4 Wasserstoffatome sind, wobei zwei oder mehr der Reste R^1 bis R^8 unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können, und

R^9 Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die mindestens eine funktionelle Gruppe ausgewählt

aus Epoxygruppen, α , β -Diolgruppen und Carbonsäure-, -ester- und -anhydridgruppen aufweist, und die darüber hinaus ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium und Halogen enthalten kann,

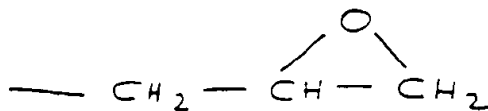
als Flammenschutzmittel für Epoxidharze in unvernetzter, teilweise vernetzter oder vernetzter Form, unter Verwendung von Epoxidharzen hergestellte Erzeugnisse, und Zusammensetzungen, die niedermolekulare Epoxidverbindungen enthalten oder aus diesen bestehen, insbesondere Reaktivverdünner.

21. Verwendung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Derivat einen Phosphorgehalt von 2 bis 16 Gew.-% aufweist.
22. Verwendung nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R^1 bis R^8 zusammen 6 bis 100 Kohlenstoffatome enthalten.
23. Verwendung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Derivat der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihres intramolekularen Esters handelt, bei dem die Esterform der folgenden Formel entspricht:



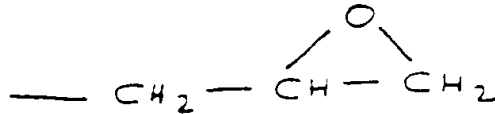
in der R^9 die angegebene Bedeutung hat und die Reste R^{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium oder Halogen enthält, wobei zwei oder mehr der Reste R^{10} unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können.

24. Verwendung nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß R^9 von Epichlorhydrin abgeleitet ist und der Formel



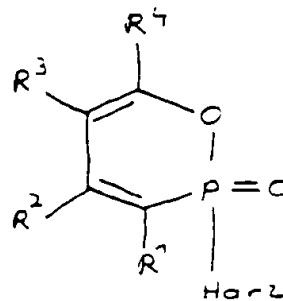
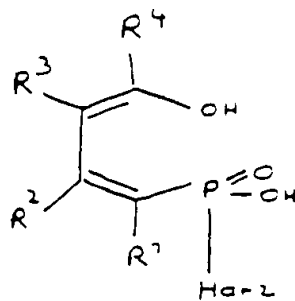
entspricht.

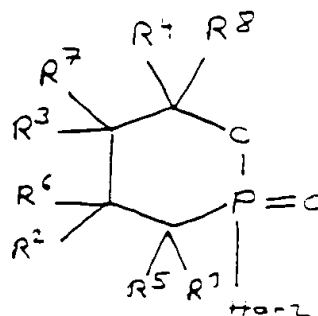
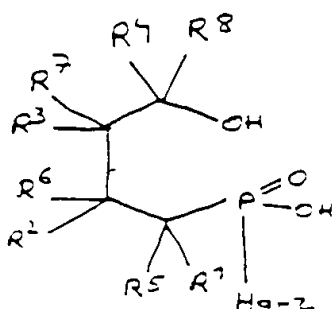
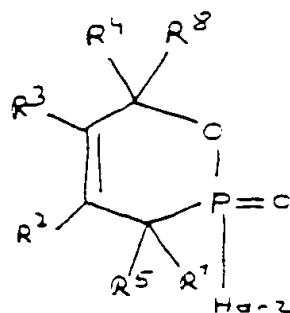
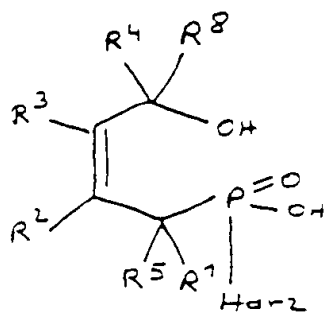
25. Verwendung nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß R^9 von dem Addukt aus Bisphenol A und Epichlorhydrin abgeleitet ist und der Formel



entspricht.

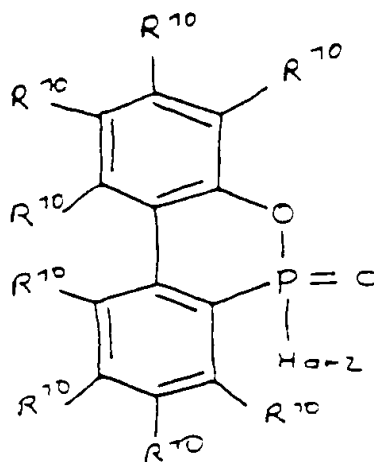
26. Verwendung nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß R⁹ von dem Addukt aus Bisphenol F und Epichlorhydrin oder von einer Mischung von dem Addukt aus Bisphenol F und Epichlorhydrin mit dem Addukt aus Bisphenol A und Epichlorhydrin abgeleitet ist.
27. Verwendung nach einem der Ansprüche 19 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß man das Flammenschutzmittel mit dem unvernetzten oder teilweise vernetzten Epoxidharz vermischt, mindestens einen Härter zusetzt und die so erhaltene Zusammensetzung unter Aushärten in das gewünschte Erzeugnis überführt.
28. Flammfestes Epoxidharz in unvernetzter oder teilweise vernetzter Form oder in Form eines unter Vernetzung und Aushärtung erhaltenen Erzeugnisses, erhältlich unter Verwendung eines Flammenschutzmittels gemäß einem der Ansprüche 19 bis 27.
29. Epoxidharz nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 bis 7 Gew.-% Phosphor in der Harzmasse enthält, wobei unter Harzmasse das Gesamtgewicht von eingesetztem Harz und Flammenschutzmittel ohne Berücksichtigung weiterer Bestandteile wie Härter, Füllstoff oder Glasfasermatte zu verstehen ist.
30. Epoxidharz nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Teil des Flammenschutzmittels mit dem Epoxidharz und/oder dem gegebenenfalls eingesetzten Härter reagiert hat, so daß mindestens 50 Gew.% des Phosphorgehaltes chemisch an das Epoxidharz gebunden sind.
31. Flammfestes Epoxidharz, dadurch gekennzeichnet, daß es als Teil seiner unvernetzten, teilweise vernetzten oder vernetzten Struktur Einheiten aufweist, die von mindestens einem Derivat der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure und/oder ihrem intramolekularen Ester abgeleitet und über deren Phosphoratom an das Harz gebunden sind, wobei die Einheiten folgenden Formeln





entsprechen, in denen R^1 bis R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium oder Halogen enthält, wobei zwei oder mehr der Reste R^1 bis R^6 unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können.

32. Epoxidharz nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß höchstens drei der Reste R^1 bis R^4 Wasserstoff sind.
33. Epoxidharz nach Anspruch 31 oder 32, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 bis 7 Gew.-% Phosphor in der Harzmasse enthält, wobei unter Harzmasse das Gesamtgewicht von eingesetztem Harz und Flammschutzmittel ohne Berücksichtigung weiterer Komponenten wie Härter, Füllstoff oder Glasfasermatte zu verstehen ist.
34. Epoxidharz nach einem der Ansprüche 31 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R^1 bis R^6 zusammen 6 bis 100 Kohlenstoffatome enthalten.
35. Epoxidharz nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß es Einheiten aufweist, die von der 4-Hydroxybutan-1-phosphinsäure oder ihrem intramolekularem Ester abgeleitet sind, wobei die Esterform der Einheiten folgender Formel entspricht:



in der die Reste R^{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium und Halogen enthält, wobei zwei oder mehr der Reste R^{10} unter Ausbildung von Cyclen verknüpft sein können.

36. Verwendung des Epoxidharzes nach einem der Ansprüche 28 bis 35 zur Herstellung von Formkörpern oder Überzügen mit flammhemmenden Eigenschaften.
37. Prepregs und Verbundwerkstoffe auf der Basis von anorganischen oder organischen Verstärkungsmaterialien in Form von Fasern, Vliesen oder Geweben oder von Flächenstoffen, hergestellt aus einem Epoxidharz nach einem der Ansprüche 28 bis 35.
38. Leiterplatten aus Prepregs, hergestellt aus Glasfasergewebe und Epoxidharzmischungen nach einem der Ansprüche 28 bis 35.
39. Leiterplatten nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß die als Flammenschutzmittel verwendete Zusammensetzung von mindestens einem Derivat des intramolekularen Esters der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure abgeleitet ist.
40. Verwendung nach einem der Ansprüche 19 bis 27 beim Einsatz von Epoxidharz im Elektronikbereich, wobei die als Flammenschutzmittel verwendete Zusammensetzung von mindestens einem Derivat des intramolekularen Esters der 4-Hydroxy-butan-1-phosphinsäure abgeleitet ist.
41. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente b) N-Glycidylverbindungen aus aromatischen oder cycloaliphatischen Aminen oder Polyaminen verwendet.

Translation

(19) European Patent Office

(11) EP 0 806 429 A2

(12)

European Patent Application

(43) Publication Date: November 12, 1997
Patent Bulletin 1997/46

Int. Cl.⁶: C07F 9/655, C08K 5/5313,
C08L 63/00, C07F 9/6571

(21) Application No.: 97250149.8

(22) Filing Date: Mai 6, 1997

(84) Designated Contracting States
AT CH DE ES FR GB IT LI NL

• Sprenger, Stephan, Dr.
21509 Glinde (DE)

(30) Priority: Mai 6, 1996 DE 19619095

(74) Representative: UEXKÜLL & STOLBERG

(71) Applicant: Schill & Seilacher GmbH & Co.
DE-22113 Hamburg (DE)

Patentanwälte
Beselerstrasse 4
22607 Hamburg (DE)

(72) Inventor:

• Utz, Rainer, Dr.
20251 Hamburg (DE)

(54) Flame-retarded Epoxy Resins and Flame Retarders for Epoxy Resins

(57) The invention relates to flame-retarded epoxy resins and flame retarders for epoxy resins. Novel compounds and compositions are suggested. The compounds used as flame retarders are based on derivatives of 4-hydroxy-butane-1-phosphinic acid and/or its

intramolecular ester and are preferably derived from the corresponding unsaturated compounds, in particular 4-hydroxy-1,3-butadiene-1-phosphinic acid, and/or its intramolecular ester.

Description

The invention relates to flame retarders for epoxy resins and products prepared therefrom and for compositions which contain epoxy compounds.

5 Furthermore, the invention relates to new compounds and compositions which are suitable for the named intended use, as well a process for the preparation of the compositions. Finally, the invention relates to flame-resistant epoxy resins and their application.

Epoxy resins or epoxy resin systems are used today in a very wide variety
10 of fields of application as they have a broad, individually adaptable range of properties, and have very good mechanical and chemical characteristic values after curing. Thus, epoxy resin systems are used in lacquers and coatings, in gluing systems for the most varies materials, in moulding and casting compounds, for the preparation of composite materials (and their pre-stage,
15 prepregs) as well as in many other fields.

In a series of these applications, a low combustibility or a so-called flame-inhibiting or flame-retardant formulation is required. This applies particularly in fields of use such as composite materials (composites) for aircraft construction or circuit boards and components for electronic applications, but is also often
20 required however for coatings, gluing systems and moulding materials.

There has therefore been no lack of attempts to fulfil this requirement. Among others "Chemistry and Uses of Fire Retardants" by J.W. Lyons, published in 1970 by Wiley & Sons, Inc. gives an overview of the wide range of flame-retardant formulations of epoxy resin systems. The use of aluminium
25 compounds, halogenated compounds, also with antimony compounds as synergists, as well as the use of phosphorus compounds are described there. Among others "Fire and Flame Retardant Polymers" by A. Yehaskel, Noyes Data Corp. New Jersey, USA, 1979 or "International Plastics Fiammability Handbook", 2nd Edition, published in 1990 by Carl Hanser Verlag, Munich, contains an
30 overview of newer developments.

A whole series of different flame-retarders such as, say, aluminium hydroxides, basic aluminium carbonates, magnesium hydroxides, various borates and phosphates are currently used, which are added to the epoxy resin systems as non-reactive additive. Reactive systems are above all halogen compounds, in particular brominated aromatics, which (often using antimony compounds as synergists) are chemically incorporated into the three-dimensional network of the epoxy system before or during curing. By using reactive flame-retardant components, the adverse effect on the product properties is clearly reduced compared with the non-reactive additives.

However, the halogen compounds most often used lead to considerable problems with the disposal of cured products from epoxy resin systems. In addition, in the case of slow burning or fire, compounds can be produced which, toxicologically, are exceptionally harmful. This led to the development of a series of phosphorus compounds which can be reactively incorporated into the epoxy resin matrix.

DE 26 52 007 A1 discloses phosphorus-containing epoxy resins, processes for their preparation and their use for flame-resistant formulations. The epoxy resin is reacted with a phosphoian during the preparation process.

DE 43 08 184 A1 discloses epoxy resin mixtures for the preparation of prepregs and bonding materials, which produce low-combustibility moulding materials without the addition of external flame-retarders. The epoxy resin mixtures contain, along with an aromatic polyamine as curer, a phosphorus-modified epoxy resin, which is constructed from structural units which are derived (a) from polyepoxy compounds with at least two epoxy groups per molecule and (b) from at least one compound from the group comprising phosphinic acids, phosphonic acids, pyrophosphonic acids and phosphinic acid half-esters. It is explained in more detail that the phosphinic acids are dialkylphosphinic acids, preferably with 1-6 carbon atoms in the alkyl radical, alkyarylphosphinic acids or diarylphosphinic acids. Phosphinic acids named as examples are dimethylphosphinic acid, methylethylphosphinic acid, diethylphosphinic acid,

dipropylphosphinic acid, ethylphenylphosphinic acid and diphenylphosphinic acid.

DE 43 08 187 A1 also describes epoxy resin mixtures for the preparation of preregs and bonding materials which produce low-combustibility moulding materials without the addition of external flame retarders. These epoxy resin mixtures contain, along with an aromatic polyamine as curer, a phosphorus-modified epoxy resin, which is constructed from structural units which is derived (a) from polyepoxy compounds with at least two epoxy groups per molecule and (b) from phosphinic acid and/or phosphonic acid anhydrides.

In DE 43 18 013 A1, pentavalent phosphorus compounds are described which can be used as an intermediate product or flame-retardant additive. These previously known compounds have a very different structure from the flame retarders according to the invention.

DE 43 40 834 A1 relates to phosphorus-modified epoxy resins, processes for their preparation and their use. The epoxy resins contain structural units which is derived (a) from polyepoxy compounds with at least two epoxy groups per molecule and (b) from pyrophosphonic acids and/or phosphonic acid half-esters.

DT 26 46 218 A1 relates, not to epoxy resins but to flame-resistant polyesters. In particular, derivatives of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (hereafter called DOP) are used as flame-retarders. The flame-retarders are prepared by reacting the DOP, which is optionally substituted at the benzene core, reacted with an unsaturated compound with an ester-forming functional group, or by esterification with a diol or a carboxylic acid, at the same time or after the above-named reaction. The unsaturated compound is preferably selected from dicarboxylic acids, such as maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, acrylic acid, methacrylic acid, mesaconic acid, citraconic acid, glutaconic acid etc., or their anhydrides and esters. Itaconic acid or low alkyl esters or the anhydride of itaconic acid are particularly preferred.

Requirements made of a modern flame-retardant formulation for epoxy resin systems are, among others, no deterioration of the mechanical and

chemical properties such as e.g. strength, modulus, thermoforming stability, resistance to solvents and aggressive chemicals. A deterioration of the electrical properties is, however, equally undesired. Moreover, a reduction in the adhesion of adhesives or the adhesion to woven fabrics during the prepreg or composite preparation is basically to be ruled out. Storage stabilities of one-component systems (e.g. adhesives, prepregs) which already contain a curing agent must not be negatively influenced.

With regard to the named requirements, there is a demand for an improved flame-retardant formulation for epoxy resin systems. The object of the invention is to create new compounds and compositions which are suitable for the named intended use. The object also includes the creation of a process for the preparation of the new compositions. Furthermore, the object of the invention is also to propose, in addition to the new compounds and compositions, compounds known per se for use as flame-retarders for epoxy resin systems. Finally, the object also includes new, flame-resistant epoxy resins, their use and products produced from them.

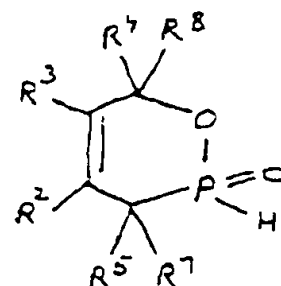
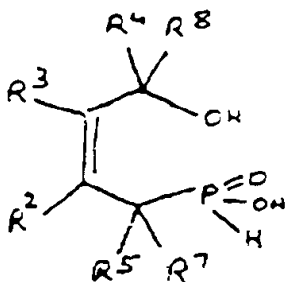
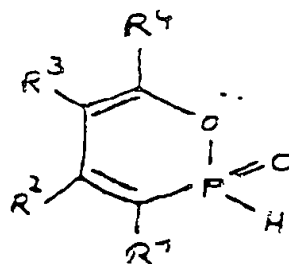
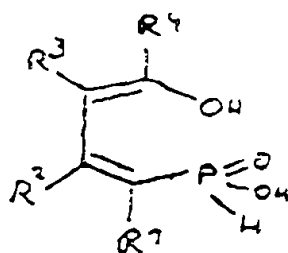
The object is achieved by the versions of the invention named in the independent patent claims. Particularly preferred versions result from the dependent patent claims.

A particular advantage of the flame-retardant formulation according to the invention is its universal applicability, i.e. its usability in completely different application fields such as composites (bonding materials), circuit boards, casting compounds, gluing systems, lacquers, coatings etc. Customary standard resins can be used in combination with the flame-retardant formulation according to the invention. A satisfactory mixability of the flame retarders according to the invention with epoxy resin systems obtains, so that the flame-retardant formulation can be adapted to the requirements of the respective application and an optimum processability is guaranteed.

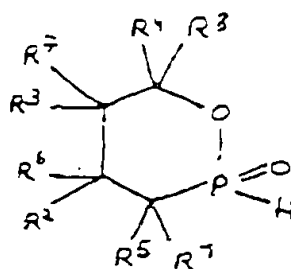
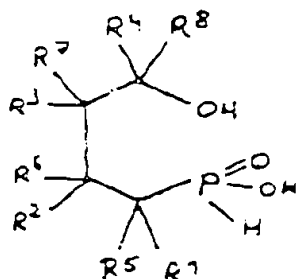
In a number of trials, a certain structure of phosphorus compounds has emerged as particularly advantageous in meeting the requirements mentioned at the outset and achieving the above-named advantages. The compounds used

according to the invention as flame retarders can be directly mixed with epoxy resins and epoxy-functional compounds and processed, the chemical incorporation of the phosphorus compounds then being for the most part carried out upon curing. However, these phosphorus compounds can also be reacted completely or partly with epoxy-functional compounds beforehand and then processed in pure or mixed form. Better mixability with epoxy resins as well as easier handling are advantageous. Different versions of the invention result from these various possibilities.

All versions of the invention are based on the knowledge that certain derivatives and compositions which are derived from 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid and/or its intramolecular ester are particularly well suited to the flame-retardant formulation of epoxy resin systems. The derivatives of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid and of their intramolecular esters have the following structure:



5



The ring-opened acid form is transformed into the cyclic ester form by splitting-off of water. The cyclic ester form is in equilibrium with the ring-opened acid form. This equilibrium can be thermally influenced. Both the cyclic and the ring-opened form, and the mixture of the two, in any possible ratio, can be used according to the invention for the flame-retardant formulation of epoxy resin systems.

The radicals R^1 to R^6 are preferably hydrocarbon radicals, which are a constituent of cyclic, aliphatic or aromatic systems. In particular, they are five- or six rings. Heterocyclic and/or multi-nuclear compounds can also be used to achieve the flame-inhibiting properties.

A subject of the invention is also the preparation of epoxy-functional compounds and their subsequent use in epoxy resin systems for the purpose of flame retardance. In detail, this involves the epoxy-functionalization of the named phosphorus compounds by reactions with

- 1) Epichlorohydrin and related compounds,
- 2) Bisphenol-A and bisphenol-F epoxy resins as well as their mixtures, also in higher molecular weights,
- 3) Novolac-based epoxy resins as well as novolac/cresol-based epoxy resins,

4) So-called reactive diluents, i.e. di- to pentaepoxyfunctional aliphatic, cycloaliphatic or aromatic compounds, and

5) N-glycidyl compounds from aromatic or cycloaliphatic amines or polyamines as well as

6) Mixtures of the compounds described in 1) to 5).

According to this version, the epoxy compounds are reacted in excess with the ring-opened and/or ring-closed phosphorus compound so that an epoxy-functional, phosphorus-containing compound forms as product.

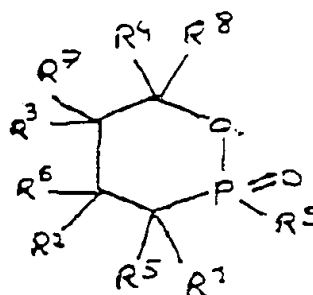
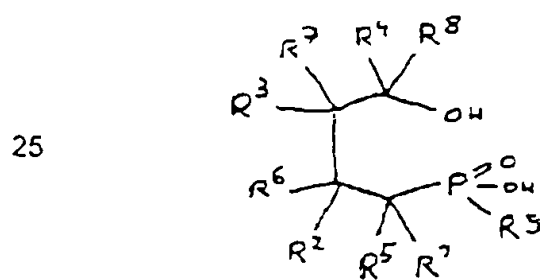
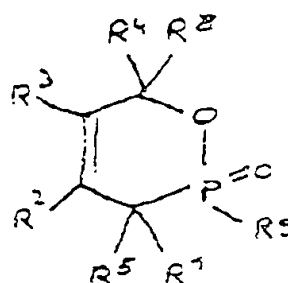
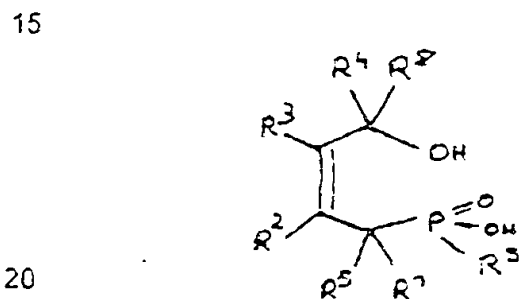
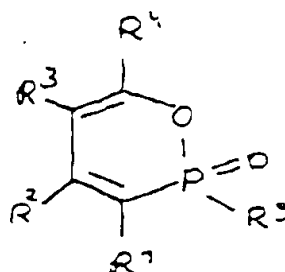
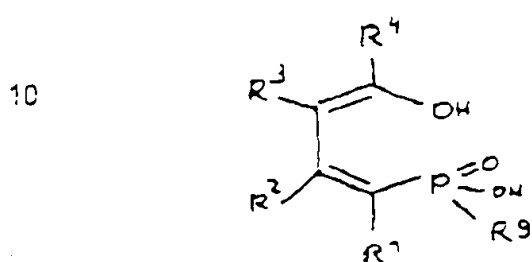
However, a complete, hundred percent conversion to an epoxy-functional compound need by no means always be carried out. It may be more advisable to carry out only a partial conversion, the respective ring-opened or ring-closed phosphorus compound then being present as product in mixture with the epoxy-functionalized phosphorus compound as well as unconverted reagent, e.g. a bisphenol-A resin.

Likewise, mixtures of ring-opened and ring-closed phosphorus compounds, their epoxy-functionalized reaction products and non-reacted reagents may also be present. Several reagents can also be used, likewise further additives can be added to the pure reaction products or to the mixtures described above, such as e.g. reactive diluents for setting a certain viscosity or surfactants as wetting auxiliaries.

Likewise, a subject of the invention is the preparation or use of intermediate products which are prepared from the previously described phosphorus-containing compounds for the flame-retardant formulation of epoxy resins. This can be an advantage if the further reaction with an epoxy-functional compound, such as e.g. a bisphenol-A-resin, must be precisely controlled. Such intermediate products can be e.g. the reaction products of the phosphorus-containing compounds described above with maleic acid or similar compounds, the ring-closed form of the phosphorus compound being added to the double

bond if maleic acid is used. Another possible intermediate product is the reaction product of the phosphorus compounds described above with itaconic acid. Acid anhydrides can also be used as reagents for the preparation of the intermediate stages.

- 5 According to one version, the invention relates to new, epoxy-functional derivatives of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid or of its intramolecular ester according to the following formulae:



- 30 in which R^1 to R^6 , independently of each other, are hydrogen or a hydrocarbon group which optionally contains one or more heteroatoms selected from oxygen, nitrogen, sulphur, phosphorus, silicon or halogen, provided that at most three of

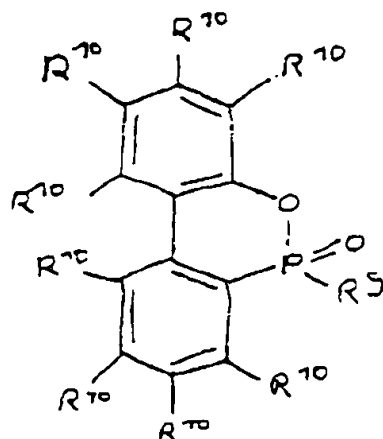
the radicals R^1 to R^4 are hydrogen, and two or more of the radicals R^1 to R^6 can be linked accompanied by the development of cycles, and R^3 is a hydrocarbon group which contains at least an epoxy function, and which moreover can contain one or more heteroatoms selected from oxygen, nitrogen, sulphur, phosphorus, silicon and halogen.

The epoxy-functional derivative according to the invention preferably has a phosphorus content of 2 to 16 wt.-%. With this phosphorus content, the derivative represents a particularly effective flame retarder. The phosphorus content can be set by suitable selection of the R^1 to R^6 radicals within the named range. The greater e.g. the total number of carbon atoms in the radicals R^1 to R^6 , the smaller the relative contribution of the phosphinic acid group to the molecular weight. On the other hand, the phosphorus content can be increased if one of the radicals R^1 to R^6 contains phosphorus as heteroatom. The phosphorus content is to be 2 to 10 wt.-% in particular, and most preferably 3 to 8 wt.-%.

R^1 to R^6 preferably together contain 6 to 100 carbon atoms.

These new compounds are outstandingly suitable for use as flame retarders for epoxy resin systems. Due to their structure, they are also very well processable and well mixable in particular with epoxy resins.

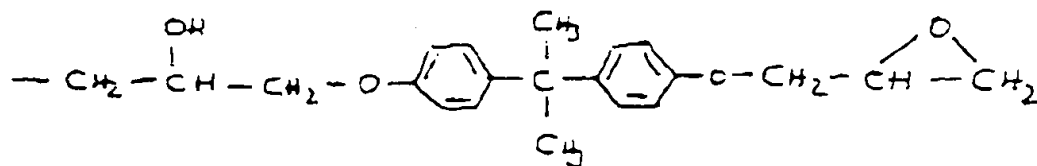
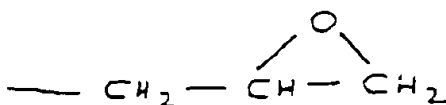
A derivative of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid or of its intramolecular ester that is particularly preferred according to the invention is characterized in that the ester form corresponds to the following formula:



in which R^9 has the meaning indicated and the radicals R^{10} , independently of each other, are hydrogen, halogen or a hydrocarbon group which optionally contains one or more heteroatoms selected from oxygen, nitrogen, sulphur, phosphorus, silicon and halogen, two or more of the radical R^{10} being able to be linked accompanied by development of cycles.

If all the radicals R^{10} are hydrogen in this formula, then the new compounds are epoxy-functional derivatives of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOP). Ester-functional derivatives of DOP are admittedly known in the state of the art as flame retarders for polyester fibres. However the preparation of epoxy-functional derivatives of DOP has not yet been considered.

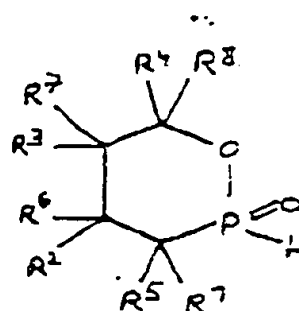
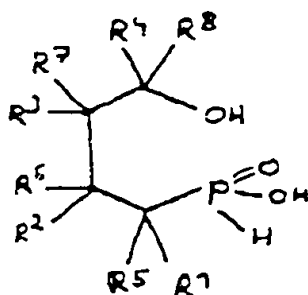
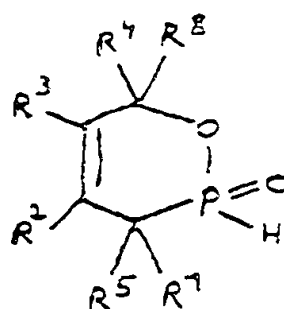
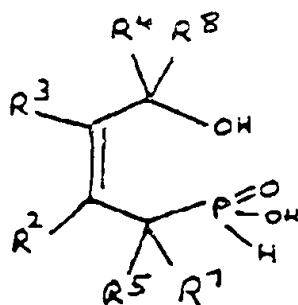
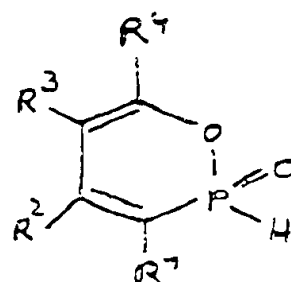
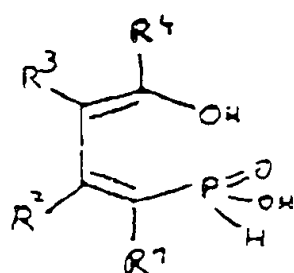
It is therefore decisive that with the new derivatives of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid or its intramolecular ester, the radical R^9 contains at least one epoxy function. Basically, any hydrocarbon radicals which contains at least one epoxy function can be considered. The radicals R^9 can be based on aliphatic, alicyclic or aromatic hydrocarbons, combinations such as alkylaryl or arylalkyl radicals also being able to be considered. The radical R^9 is preferably derived from epichlorohydrin or the adduct of bisphenol A and epichlorohydrin. In these cases, R^9 corresponds to the following formulae:



The radical R^9 can also be derived from the adduct of bisphenol F and epichlorohydrin. An adduct can also be considered which is derived from a mixture of bisphenol-A and bisphenol-F as well as epichlorohydrin.

In addition to the above-named new compounds, the invention also relates to new compositions with flame-inhibiting properties as well as a process for the preparation of the compositions. The preparation process is characterized in that

a) at least one derivative of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid and/or of its intramolecular ester according to the following formulae:



in which R^1 to R^6 have the meaning given above, is reacted with

- 5 b) at least one component which contains at least one epoxy group in the molecule and is capable of reacting with the phosphine group of derivative a) accompanied by the development of a phosphorus-carbon bond, the composition obtained as reaction product containing reactive epoxy groups.

10 A derivative with a phosphorus content of 4 to 29 wt.-%, is preferably used in particular 5 to 12 wt.-%, most preferably 6 to 10 wt.-%, as component a).

Furthermore it is desired that the composition obtained as reaction product has a phosphorus content of 2 to 16 wt.-%.

Preferably used as component a) is a derivative, in which the radicals R^1 to R^6 together contain 6 to 100 carbon atoms.

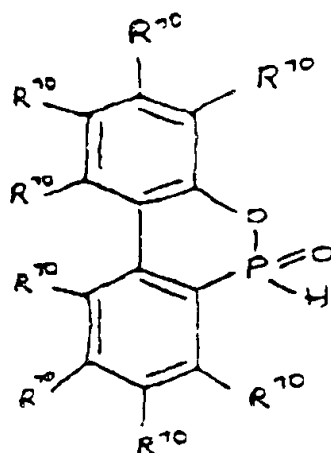
15 The starting-point is this a monofunctional phosphinic acid or its intramolecular ester, which represent component a). This component a) is reacted with a further component b) which is capable of reacting with the phosphine group of component a) accompanied by the development of a phosphorus-carbon bond. The reaction product is then a difunctional phosphinic acid or its intramolecular ester. Component b) contains at least one epoxy group in the molecule. The reaction product is thus an epoxy-functional derivative of the phosphinic acid or of its intramolecular ester. As already mentioned above, it is in no way always necessary to carry out a complete hundred percent conversion to the epoxy-functional compound. The invention also includes compositions which
20 are obtained by a partial conversion. Such compositions can contain for example as product the respective ring-opened or ring-closed phosphorus compound mixed with the epoxy-functionalized phosphorus compound as well as the non-reacted reagents, e.g. a bisphenol-A resin. The ring-opened and the ring-closed phosphorus compound can also be present in the product in both monosubstituted
25 and disubstituted form.
30

It is preferred according to the invention that during the process for the preparation of the composition a derivative of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid or of its intramolecular ester is used, the ester form of which corresponds to the following formula:

5

10

15



in which the radicals R¹⁰ have the meaning given above.

20 The following materials are preferably used as component b) during the process:

Epichlorohydrin,

25

The adduct of bisphenol-A and/or bisphenol F and epichlorohydrin,

Epoxy resins based in novolac and/or novolac-/cresol-based epoxy resins,

30

Reactive diluents which contain at least one compound selected from di- to pentaepoxy-functional aliphatic, cycloaliphatic or aromatic compounds, or

N-glycidyl compounds from aromatic or cycloaliphatic amines or polyamines as well as

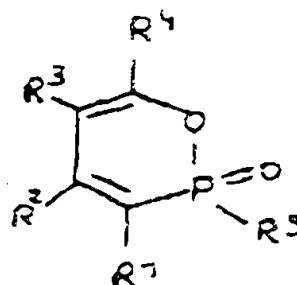
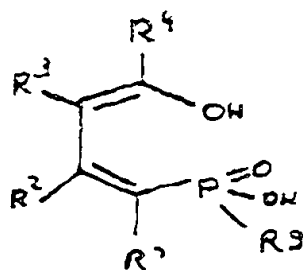
Mixtures of the compounds described above.

5

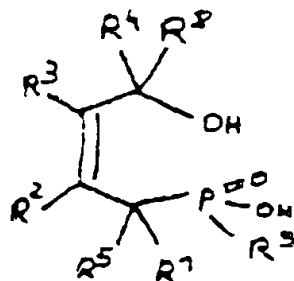
The invention relates to the preparation process described above as well as to the compositions which can be obtained according to this process. Furthermore, the invention relates to the use of these compositions as flame retarders for epoxy resins in uncrosslinked, partially crosslinked or crosslinked form, for products prepared using epoxy resins, and for compositions which contain low-molecular-weight epoxy compounds and consist of these, such as in particular reactive diluents.

According to a further version, the invention relates to the use of derivatives of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid and/or of its intramolecular ester corresponding to the following formulae:

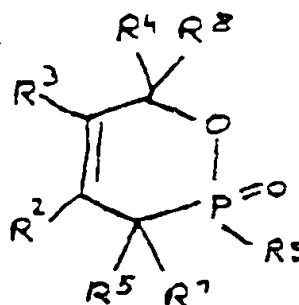
20

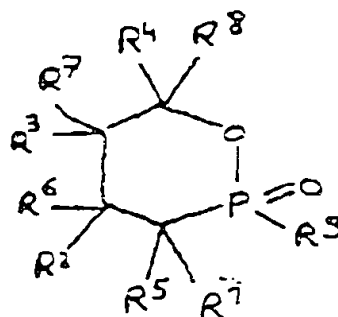
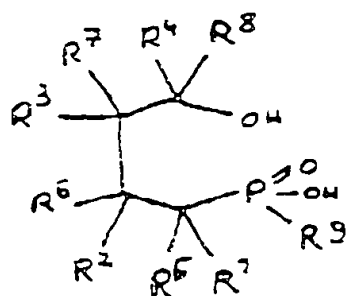


25



30





in which R^1 to R^6 have the meaning given above and

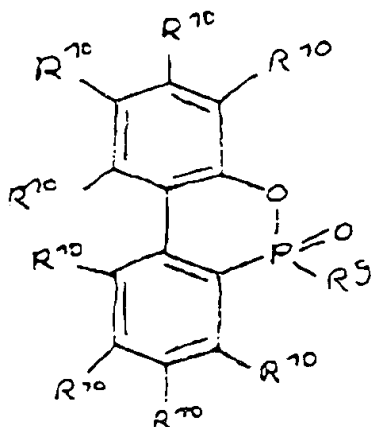
R^9 is hydrogen or a hydrocarbon group which contains at least one functional group selected from epoxy groups, α,β -diol groups and carboxylic acid, ester and anhydride groups, and which can contain in addition one or more heteroatoms, selected from oxygen, nitrogen, sulphur, phosphorus, silicon and halogen,

as flame retarders for epoxy resins in uncrosslinked, partially crosslinked or crosslinked form, using products prepared from epoxy resins, and compositions which contain low-molecular-weight epoxy compounds or consist of these, in particular reactive diluents.

The derivative used according to the invention preferably has a phosphorus content of 2 to 16 wt.-%, in particular 2 to 10 wt.-%, and most preferably 3 to 8 wt.-%.

A derivative is preferably used in which the radicals R^1 to R^6 together contain 6 to 100 carbon atoms.

The use of a derivative of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid or of its intramolecular ester in which the ester form corresponds to the following formula is particularly preferred:



in which R^9 and R^{10} have the meaning given above.

According to the invention, there can thus also be used as flame retarders for epoxy resin systems in addition to the new compounds and compositions described above, certain selected compounds, which are already known per se in the state of the art. Examples of such already known compounds which can be used according to the invention includes DOP; the reaction product of DOP with maleic acid; the reaction product of DOP with itaconic acid.

The use according to the invention includes in particular the following alternatives:

- Use of the monofunctional phosphinic acid and/or of its intramolecular esters as flame retarder. In this case the monofunctional compound is for example mixed with an oligomeric epoxy resin. The phosphinic acid group can react with one of the epoxy groups of the epoxy resin. It can be partially or completely reacted, whereby at least part of the flame retarder is chemically bound to the epoxy resin.
- The monofunctional phosphinic acid and/or its intramolecular ester are firstly transformed to an intermediate product which is a difunctional phosphinic acid and/or its intramolecular ester. This intermediate product

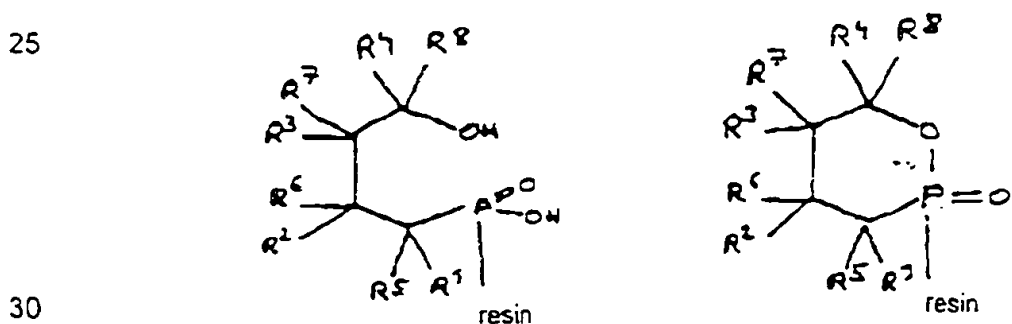
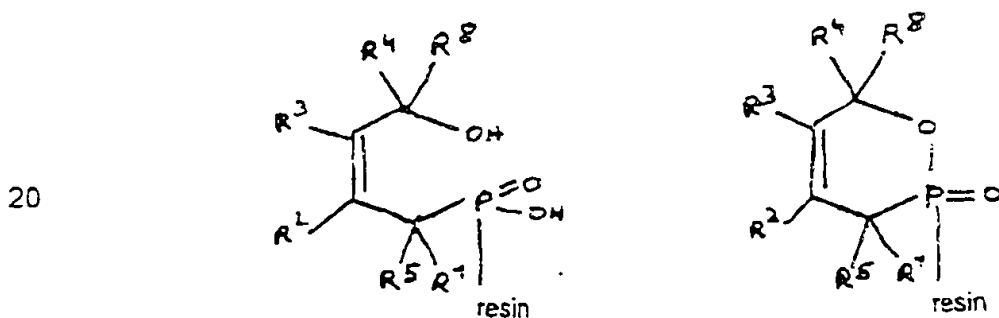
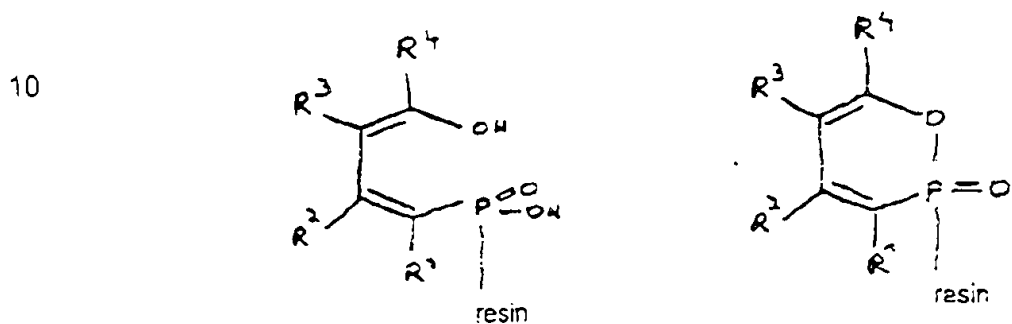
has an additional functional group which is capable of reacting with one of the other components of the epoxy resin system, in particular an oligomeric epoxy resin. This additional functional group can itself be an epoxy function. It can also however be a α,β -diol group, a carboxylic acid group, a carboxylic acid anhydride group, an ester group or another functional group which allows the chemical incorporation of the flame retarder into the cured epoxy resin structure. The use of such intermediate products can be advantageous, which is why this version is preferred according to the invention.

With the use according to the invention, the procedure is in particular such that the flame retarder is mixed with the uncrosslinked or partially crosslinked epoxy resin, at least one curing agent is added, and the composition thus obtained is transformed into the desired product accompanied by curing.

According to a further version, the invention relates to flame-resistant epoxy resins. It includes both uncrosslinked or partially crosslinked flame-resistant epoxy resins and the flame-resistant epoxy resin products obtained during crosslinking and curing. The flame-resistant epoxy resins can be prepared using the flame-retarder according to the invention.

The flame-resistant epoxy resin according to the invention preferably contains 2 to 7 wt.-% phosphorus in the resin compound. By "resin compound" is meant only the total weight of epoxy resin and flame retarder used. Further optionally used components, such as a curing agent, filler or glass fibre mat, do not come into consideration when determining the phosphorus content. An advantage of the flame-resistant epoxy resins according to the invention is to be seen in that they have been prepared using a reactive flame-retarder. At least part of the reactive flame-retarder reacts with the epoxy resin and/or the optionally used curing agent. It is preferred according to the invention that at least 50 wt.-% of the phosphorus content is chemically incorporated into the epoxy resin.

On the other hand, the flame-resistant epoxy resin according to the invention can also be defined directly via a structural feature. The epoxy resin is characterized in that it contains, as part of its uncrosslinked, partially crosslinked or crosslinked structure, units which are derived from 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid and/or its intramolecular ester and are bound via its phosphorus atom, the units corresponding to the following formulae

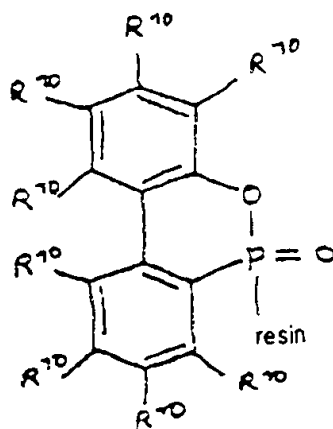


in which R^1 to R^6 , independently of each other are hydrogen or a carbon group which optionally contains one or more heteroatoms selected from oxygen, nitrogen, sulphur, phosphorus, silicon or halogen, two or more of the radicals R^1 to R^6 being able to be linked accompanied by development of cycles.

5 It is desired that, in the units, at most three of the radicals R^1 to R^4 are hydrogen. In particular, the radicals R^1 to R^8 together contain 6 to 100 carbon atoms.

It is also preferred here that the epoxy resin contains 2 to 7 wt.-% phosphorus in the resin compound, by resin compound being meant the total weight of resin and flame retarder used without taking account of further components such as curing agent, filler or glass fibre mat.

According to a particularly preferred version, the flame-resistant epoxy resin is characterized in that it contains units which are derived from 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid and/or its intramolecular ester, the ester form of
15 the units corresponding to the following formula:



25 in which the radicals R^{10} have the meaning given above.

All versions of the invention relate to derivatives of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid and/or of its intramolecular ester, the radicals R^1 to R^8 being present in each case identically, in all formulae and standing, independently of
30 each other, for hydrogen or a hydrocarbon group. The hydrocarbons can be linear or branched alkyl groups, cycloalkyl groups, aryl groups, alkylalryl groups

or arylalkyl groups, combinations of the above named possibilities also being considered. The hydrocarbon groups can be linked among one another one another to form saturated and unsaturated cycles, five-membered-rings and six-membered-rings being preferred. The link to benzene cores is particularly preferred, including the basic structure. The radicals R^5 to R^8 , if they are present, are normally hydrogen.

The invention also relates to the use of the flame-resistant epoxy resins for the preparation of coverings and moulded bodies. Furthermore the invention relates to products which have been prepared using the flame-resistant epoxy resins. The following may be cited as examples of such products:

- Prepregs and composite materials based on inorganic or organic reinforcing materials in the form of fibres, fleeces or woven fabrics, or flat materials;
- 15 - Circuit boards, made from glass fibre woven fabric and epoxy resin mixtures;
- Moulded bodies of all types; and
- Products with coverings made from epoxy resin.

20 For the flame-resistant formulation of epoxy resins which are used in the electronics field, the ring-closed form is particularly suitable, i.e. the derivatives of the intramolecular ester of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid.

Flame retarders which are derived from the ring-closed form of DOP are most preferred for this application field.

25 The invention is explained in more detail in the following using examples. The test methods and standards according to which the low flammability was tested are described in "International Plastics Flammability Handbook", 2nd Edition, by Jürgen Trotzsch, published by Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, New York, 1990.

30

Example 1)

Preparation of a mixture of a ring-opened phosphorus compound with an epoxy resin:

5 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphenanthrene-10-oxide in the ring-opened form, (melting point approx. 95°C), here called DOP 95, was used as phosphorus compound.

500 g of a bisphenol-A standard resin were placed in a four-necked flask with stirrer, reflux cooler and thermosensor, and heated to 50°C. 400 g DOP 95
10 were then added in several portions and worked in. Stirring was carried out for another hour at 60°C. The product was a white viscous mixture with an epoxy equivalent weight of 308 (EEW of the standard resin 185).

After curing with the stoichiometric quantity of methylhexahydrophthalic acid anhydride (MHHPA) for two hours at 140°C, such a casting material fulfils
15 the requirements of UL94 (Underwriter Laboratories test standard, described above).

In the second case, instead of 600 g standard resin, 500 g standard resin and 100 g of the diglycidyl ether of hexandiol (a so-called reactive diluent) were used. The viscosity of the mixture obtained is significantly lower than in the first
20 case, and thereby facilitates processability. The EEW was measured as 280. After curing with MHHPA, this mixture also fulfils the requirements of UL 94.

Example 2)

25 Reaction of a ring-opened phosphorus compound with an epoxy resin:

600 g of a bisphenol-A standard resin were placed in a four-necked flask with stirrer, reflux cooler and temperature sensor, and heated to 120°C. The portionwise addition of 400 g DOP 95 then took place. This melted upon contact with the resin. The reaction took place accompanied by heating to 160°C. By
30 stirring for a further two hours at 160°C, the reaction was completed. The product was a clear solid resin with an epoxy equivalent weight of 830.

After curing with the stoichiometric quantity of MHHPSA (2 hours at 140°C), the resin met the requirements of UL 94 in the test.

Example 3)

5

Preparation of a mixture of a ring-closed phosphorus compound with a bisphenol-A standard resin: 600 g of a bisphenol-A standard resin (EEW 185) was placed in a four-necked flask with reflux cooler, stirrer and temperature sensor at 80°C. 400 g of DOP 95 were first melted in a reaction flask (with sump outlet) attached above it. The mixture was then heated to 160°C and a vacuum applied. The ring-closed form of the phosphorus compound, which may be called DOP 118 here forms accompanied by splitting-off of water. The water which formed was distilled off and the mixture then cooled to 120°C. The still-liquid DOP 118 was then slowly added dropwise to the resin accompanied by stirring followed by one hour of after-stirring for homogenization. After cooling, a white, very viscous mixture was present. The epoxy equivalent weight was measured as 205.

After curing with the stoichiometric quantity of MHHPSA (2 hours at 140°C), the moulded body fulfilled the requirements of UL 94.

20

Example 4)

Reaction of a ring-closed phosphorus compound with a bisphenol-A standard resin:

25 The procedure was as in example 3), but with the following differences: the temperature of the bisphenol-A standard resin was 160°C, in addition, 0.04% of a catalyst was added to control the reaction. After the total quantity of DOP 118 was added portionwise, stirring was carried out for a further two hours at 160°C in order to obtain a complete reaction. After cooling, a solid, transparent resin was present. The epoxy equivalent weight was measured as 720, the softening point was 79°C.

30

The resin was cured with the corresponding stoichiometric quantities of a) MHHPSA, b) triethylenetetramine and c) dicyanodiamide for 2 hours in each case at 140°C (at 170°C (in case c)). All moulded bodies fulfilled the requirements of UL 94 irrespective of resin type and quantity of curing agent.

5

Example 5)

Reaction of a ring-closed phosphorus compound with a novolac-epoxy resin dissolved in MEK:

10 600 g of a novolac-epoxy resin (EEW: 180), 80% dissolved in methyl ethyl ketone, was placed in a four-necked flask with reflux cooler, stirrer and temperature filler. After heating to 105°C, 0.04% of a catalyst was added. The liquid DOP 118 was slowly added dropwise accompanied by stirring, as described in example 3). After the addition had ended, stirring was carried out for
15 a further 4 hours under light reflux (at 105°C).

The resultant, highly viscous, slightly cloudy product produced had a solids content of 86%, an EEW of 720 and a dynamic viscosity (25°C) of 80 Pas.

Testpieces were prepared with the stoichiometric quantity of MHHPSA, curing being carried out stepwise to remove the solvent: 2 hours at 60°C, 2 hours
20 at 90°C, 2 hours at 140°C. The testpieces fulfilled the requirements of UL94.

Example 6

Reaction of a ring-closed phosphorus compound with a mixture of a
25 bisphenol-A standard resin and a reactive diluent

The procedure was as in example 4), however a 1:1 mixture of DGEBA and the triglycidylether of trimethylolpropane was used instead of the standard resin. The product is a clear solid resin with a softening point of 51°C and an
30 EEW of 440.

Example 7)

Reaction of a ring-closed phosphorus compound with epichlorohydrin:

400 g DOP 118, 860 g epichlorohydrin and a catalytic quantity of tetrabutyl ammonium chloride (as 50% solution in water) were placed in a three-necked flask with stirrer, dropping funnel with pressure-equalizing tube and reflux cooler with water separator and a thermometer. After the whole apparatus was set to a vacuum of approx. 150 mbar, the reaction mixture was heated to approx. 60°C accompanied by stirring until the epichlorohydrin began to boil. After the water separator was filled with epichlorohydrin, the addition of a 50% aqueous NaOH solution (2 mol) via the dropping funnel was begun such that the water introduced was immediately distilled off azeotropically. The mixture was then boiled further under reflux until no further water was separated off. After cooling to room temperature, the precipitated NaCl was first filtered off. The excess epichlorohydrin was then distilled off (towards the end under a vacuum of 15 mbar at sump temperature of 90°C).

The EEW of the product was determined at 320. A mixture of 100 g of the product with 150 g of a bisphenol-A standard resin was cured with the stoichiometric quantity of a) MHHPSA and b) dicyanodiamide (2 hours at 140°C and 2 hours at 170°C respectively). The testpieces of both curings fulfilled the requirements of UL 94.

Example 8

Reaction of an acid-functionalized, ring-closed phosphorus compound with a bisphenol-A standard resin:

DOP 118 was first reacted with itaconic acid and purified by crystallizing out. The reaction product, which may be called DOP-ITS, is a white powder with a melting point of 188°C.

400 g of a bisphenol-A standard resin as well as 0.06% of a catalyst was placed in a four-necked flask with stirrer, reflux cooler and thermosensor at

160°C. 100 g DOP-ITS were added in small portions. After the end of the addition, stirring was carried out for a further 2 hours at 160°C. A light-yellowish, highly-viscous resin was obtained as product. The epoxy equivalent weight was determined at 270.

5 Testpieces were prepared with the stoichiometric quantity of MHHPSA (curing 2 hours at 140°C). These fulfilled V1 according to UL94 in the fire test.

The DOP mentioned in the previous examples or its derivatives substituted at the benzene core can be synthesized from 2-hydroxybiphenyl or its core-substituted derivatives and phosphorus trichloride (cf. J.P.-AS 45397/1974).

10 Further derivatives of DOP which contain functional groups which can react with the constituents of epoxy resin systems and which are suitable for use according to the invention as flame-retarders for epoxy resin systems are described in DT 26 46 218 A1, to the disclosure of which reference is expressly made here with regard to the structure and preparation of such compounds. Of
15 the derivatives of DOP described in DT 26 46 218 A1, those which contain a monocarboxylic acid group, a dicarboxylic acid group, a monocarboxylic acid ester group, a dicarboxylic acid ester group or a carboxylic acid anhydride group in particular are suitable.

In the preparation of the flame-retarder according to the invention, it is to
20 be ensured that the quantities of the starting materials used are chosen such that the phosphorus content in the flame-retarder obtained preferably lies within the ranges given above. If the phosphorus content of the flame-retarder is too low, the flame-inhibiting capacity of the flame-retarder obtained may not be sufficient. Conversely, if the phosphorus content in the flame-retarder is too high, it can be
25 difficult to obtain a satisfactory end-product.

In the flame-resistant epoxy resins according to the invention in uncrosslinked, partially crosslinked or crosslinked form, the phosphorus content can be lower than in the flame-retarders according to the invention. This results from the ranges given above.

30 The mechanical properties of the flame-resistant epoxy resins according to the invention are so good that no perceptible difference can be ascertained

from the properties of corresponding products, which have been prepared without using the flame-retarders according to the invention. This may not be the case, however, if too large a quantity of flame retarder is used.

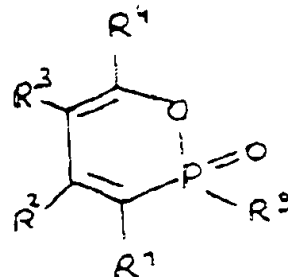
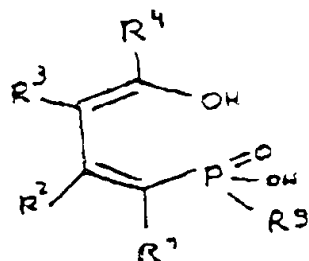
As can be seen from the quoted formulae, in the claims and the
5 description, the term derivatives of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid is also taken to mean derivatives of 4-hydroxy-2-butene-1-phosphinic acid and of 4-hydroxy-1,3-butadiene-1-phosphinic acid.

Patent Claims

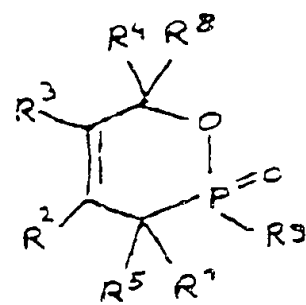
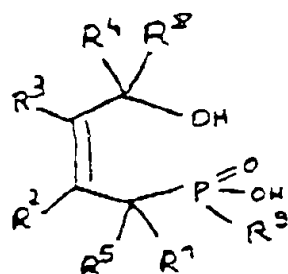
1. Derivative of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid and/or of its intramolecular ester corresponding to the following formulae:

5

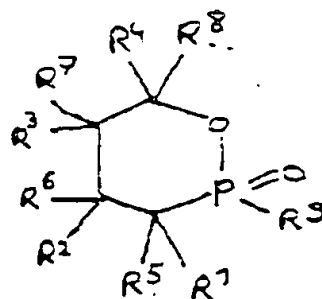
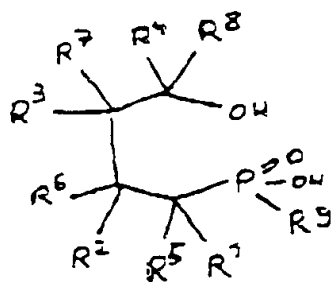
10



15



20



25

in which R^1 to R^8 , independently of each other, are hydrogen or a hydrocarbon group which optionally contains one or more heteroatoms selected from oxygen, nitrogen, sulphur, phosphorus, silicon or halogen,

30

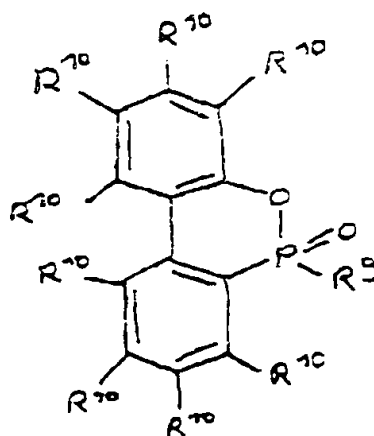
provided that at most three of the radicals R^1 to R^4 are hydrogen, and two or more of the radicals R^1 to R^8 can be linked accompanied by the development of cycles, and

R^9 is a hydrocarbon group which contains at least one epoxy function and moreover can contain one or more heteroatoms selected from oxygen, nitrogen, sulphur, phosphorus, silicon and halogen.

2. Derivative according to claim 1, characterized in that it has a phosphorus content of 2 to 16 wt.-%.

3. Derivative according to claim 1 or 2, characterized in that R^1 to R^8 together contain 6 to 100 carbon atoms.

4. Derivative of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid and/or of its intramolecular ester according to claim 3, characterized in that the ester form corresponds to the following formula.

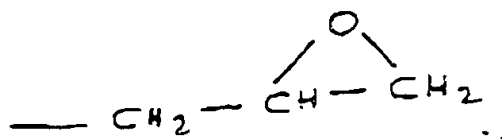


in which R^9 has the meaning indicated and

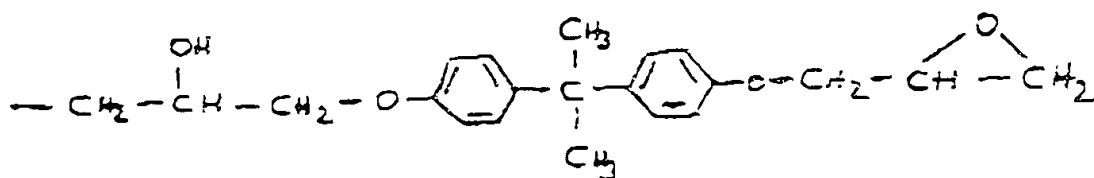
the radicals R^{10} , independently of each other, are hydrogen, halogen or a hydrocarbon group which optionally contains one or more heteroatoms selected from oxygen, nitrogen, sulphur, phosphorus, silicon and halogen,

two or more of the radicals R^{10} being able to be linked accompanied by the development of cycles.

5. Derivative according to one of claims 1 to 4, characterized in that R^9 is derived from epichlorohydrin and corresponds to the formula



6. Derivative according to one of claims 1 to 4, characterized in that R^9 is derived from the adduct of bisphenol A and epichlorohydrin and corresponds to the formula

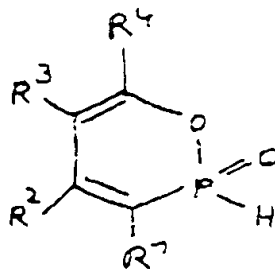
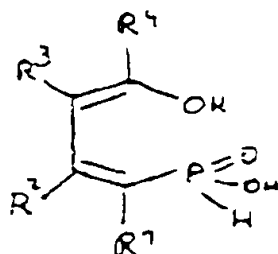


7. Derivative according to one of the claims 1 to 4, characterized in that R^9 is derived from the adduct of bisphenol F and epichlorohydrin.

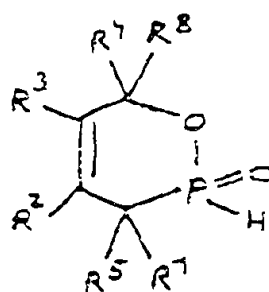
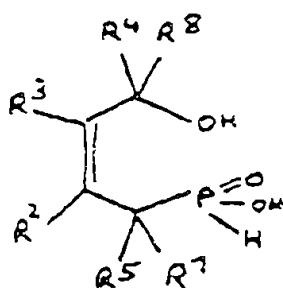
8. Process for the preparation of a composition with flame-inhibiting properties, characterized in that

a) at least one derivative of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid and/or of its intramolecular ester corresponding to the following formulae:

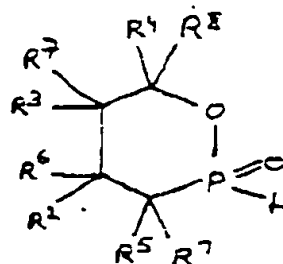
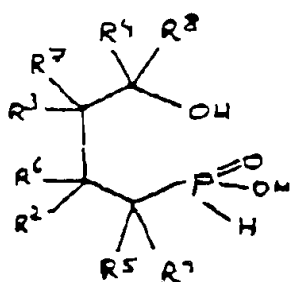
5



10



15



20

25

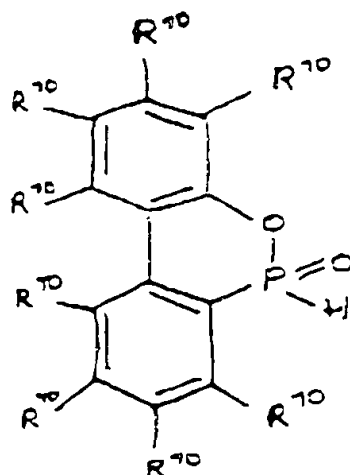
in which R^1 to R^8 , independently of each other, are hydrogen or a hydrocarbon group which optionally contains one or more heteroatoms selected from oxygen, nitrogen, sulphur, phosphorus, silicon or halogen, provided that at most three of the radicals R^1 to

30

R^4 are hydrogen, two or more of the radicals R^1 to R^6 being able to be linked accompanied by the development of cycles, is reacted with

- 5 b) at least one component which has at least one epoxy group in the molecule and is capable of reacting with the phosphine group of derivative a) accompanied by the development of a phosphorus-carbon bond,
- 10 the composition obtained as reaction product having reactive epoxy groups.
9. Process according to claim 8, characterized in that a derivative with a phosphorus content of 4 to 29 wt.-% is used as component a).
- 15 10. Process according to claim 8 or 9, characterized in that a reaction product with a phosphorus content of 2 to 16 wt.-% is prepared.
11. 11. Process according to one of claims 8 to 10, characterized in that a derivative is used as component a), in which the radicals R^1 to R^6 together contain 6 to 100 carbon atoms.
- 20 12. Process according to claim 11, characterized in that a derivative of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid and/or of its intramolecular ester is used, the ester form of which corresponds to the following formula:
- 25

30



- in which the radicals R^{10} , independently of each other, are hydrogen, halogen or a hydrocarbon group which optionally contains one or more heteroatoms selected from oxygen, nitrogen, sulphur, phosphorus, silicon or halogen, two or more of the radicals R^{10} being able to be linked accompanied by the development of cycles.
13. Process according to one of claims 8 to 12, characterized in that epichlorohydrin is used as component b).
 14. Process according to one of claims 8 to 12, characterized in that the adduct of bisphenol A and epichlorohydrin are used as component b).
 15. Process according to one of claims 8 to 12, characterized in that the adduct of bisphenol F and epichlorohydrin or a mixture of the adduct of bisphenol F and epichlorohydrin is used with the adduct of bisphenol A and epichlorohydrin as component b).
 16. Process according to one of claims 8 to 12, characterized in that novolac-based epoxy resins and/or novolac/cresol-based epoxy resins are used as component b).

17. Process according to one of claims 8 to 12, characterized in that reactive diluents which contain at least one compound selected from di- to pentaepoxy-functional aliphatic, cycloaliphatic or aromatic compounds are used as component b).

5

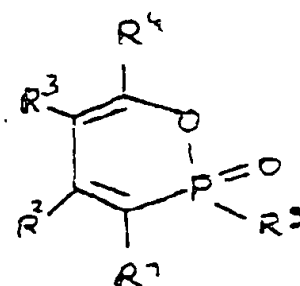
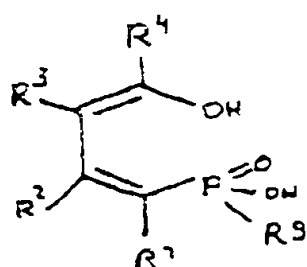
18. Composition with flame-inhibiting properties which has reactive epoxy groups, obtainable according to the process according to one of claims 8 to 17.

- 10 19. Use of the composition according to claim 18 as flame retarder for (i) epoxy resins in uncrosslinked, partially crosslinked or crosslinked form, (ii) using products prepared from epoxy resins, and (iii) compositions which contain low-molecular-weight epoxy compounds or consist of these, in particular reactive diluents.

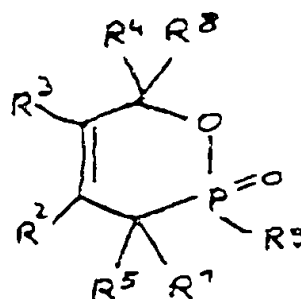
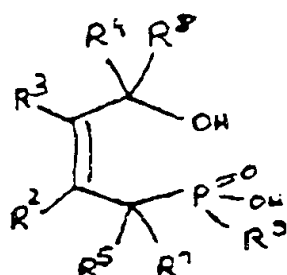
15

20. Use of derivatives of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid and/or of its intramolecular ester corresponding to the following formulae:

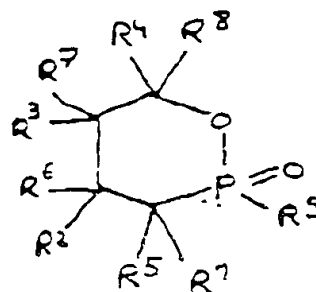
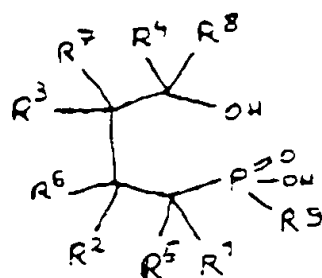
20



25



30



in which R^1 to R^8 , independently of each other, are hydrogen or a hydrocarbon group which optionally contains one or more heteroatoms selected from oxygen, nitrogen, sulphur, phosphorus, silicon or halogen, provided that at most three of the radicals R^1 to R^4 are hydrogen atoms, two or more of the radicals R^1 to R^8 being able to be linked accompanied by the development of cycles, and

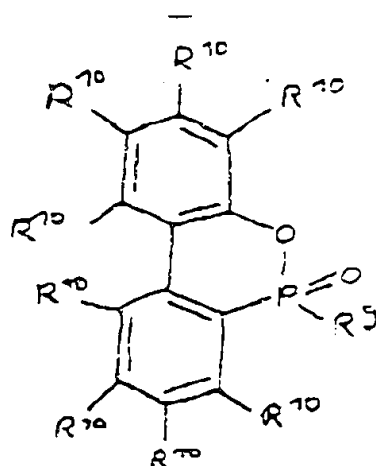
R^9 is hydrogen or a hydrocarbon group which has at least one functional group selected from epoxy groups, α,β -diol groups and carboxylic acid, ester and anhydride groups, and moreover can contain one or more heteroatoms selected from oxygen, nitrogen, sulphur, phosphorus, silicon and halogen,

as flame retarders for epoxy resins in uncrosslinked, partially crosslinked or crosslinked form, using products prepared from epoxy resins, and compositions which contain low-molecular-weight epoxy compounds or consist of these, in particular reactive diluents.

21. Use according to claim 20, characterized in that the derivative has a phosphorus content of 2 to 16 wt.-%.

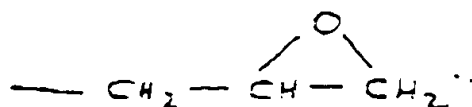
22. Use according to claim 20 or 21, characterized in that the radicals R^1 to R^8 together contain 6 to 100 carbon atoms.

23. Use according to claim 22, characterized in that it is a derivative of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid and/or of its intramolecular ester in which the ester form corresponds to the following formula:



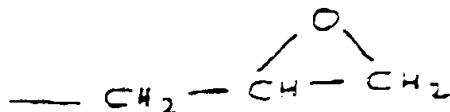
in which R^9 has the meaning indicated and the radicals R^{10} , independently of each other, are hydrogen, halogen or a hydrocarbon group which optionally contains one or more heteroatoms selected from oxygen, nitrogen, sulphur, phosphorus, silicon or halogen, two or more of the radicals R^{10} being able to be linked accompanied by the development of cycles.

24. Use according to one of claims 20 to 23, characterized in that R^8 is derived from epichlorohydrin and corresponds to the formula



25. Use according to one of claims 20 to 23, characterized in that R^9 is derived from the adduct of bisphenol A and epichlorohydrin and corresponds to the formula

5



10

26. Use according to one of claims 20 to 23, characterized in that R^5 is derived from the adduct of bisphenol F and epichlorohydrin or from a mixture of the adduct of bisphenol F and epichlorohydrin with the adduct of bisphenol A and epichlorohydrin.

15

27. Use according to one of claims 19 to 26, characterized in that the flame retarder is mixed with the uncrosslinked or partially crosslinked epoxy resin, at least one curing agent is added and the composition thus obtained is transformed into the desired product accompanied by curing.

20

28. Flame-resistant epoxy resin in uncrosslinked or partially crosslinked form or in the form of a product obtained during crosslinking and curing, obtainable by using a flame retarder according to one of claims 19 to 27.

25

29. Epoxy resin according to claim 28, characterized in that it contains 2 to 7 wt.-% phosphorus in the resin compound, by resin compound being meant the total mass of resin and flame retarder used without taking account of further constituents such as curing agent, filler or glass fibre mat.

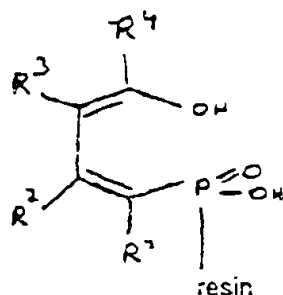
30

30. Epoxy resin according to claim 29, characterized in that at least part of the flame retarder has reacted with the epoxy resin and/or the optionally used curing agent so that at least 50 wt.-% of the phosphorus content is chemically bound to the epoxy resin.

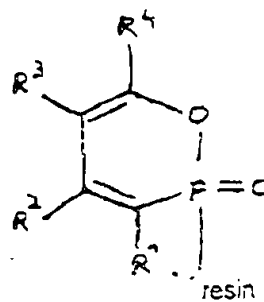
5

31. Flame-resistant epoxy resin, characterized in that, as part of its uncrosslinked, partially crosslinked or crosslinked structure, it has units which are derived from at least one derivative of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid and/or of its intramolecular ester and are bound to the resin via its phosphorus atom, the units corresponding to the following formulae

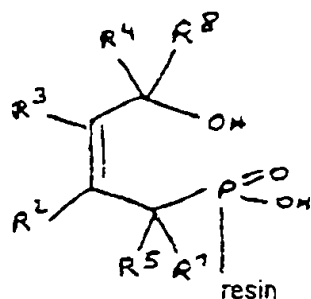
10



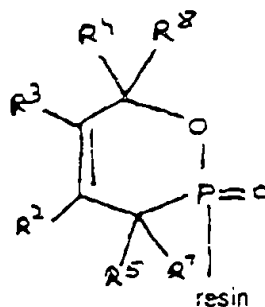
15



20

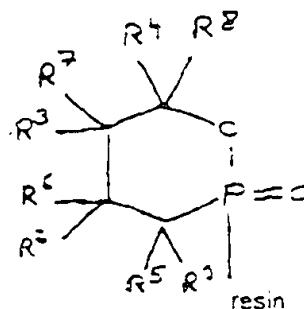
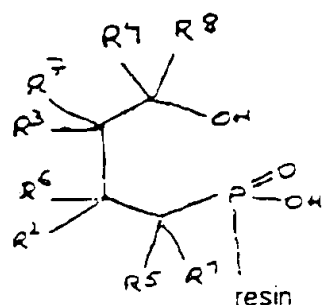


25



30

5



10

in which R^1 to R^8 , independently of each other, are hydrogen or a hydrocarbon group which optionally contains one or more heteroatoms selected from oxygen, nitrogen, sulphur, phosphorus or halogen, two or more of the radicals R^1 to R^8 being able to be linked accompanied by the development of cycles.

15

32. Epoxy resin according to claim 27, characterized in that at most three of the radicals R^1 to R^4 are hydrogen.

20

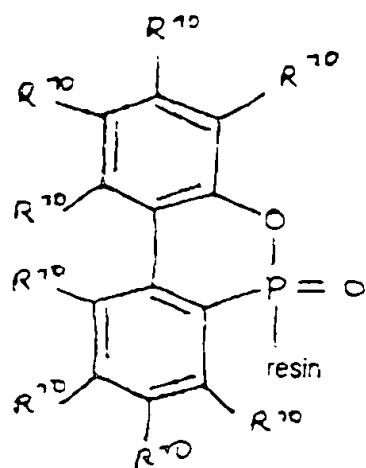
33. Epoxy resin according to claim 31 or 32, characterized in that it contains 2 to 7 wt.-% phosphorus in the resin compound, by resin compound being meant the total mass of resin and flame retarder used without taking account of further components such as curing agent, filler or glass fibre mat.

25

34. Epoxy resin according to one of claims 31 to 33, characterized in that the radicals R^1 to R^8 together contain 6 to 100 carbon atoms.

30

35. Epoxy resin according to claim 34, characterized in that it has units which are derived from 4-hydroxybutane-1-phosphonic acid or its intramolecular ester, the ester form of the units corresponding to the following formula:



in which the radicals R^{10} , independently of each other, are hydrogen, halogen or a hydrocarbon group which optionally contains one or more heteroatoms selected from oxygen, nitrogen, sulphur, phosphorus, silicon and halogen, two or more of the radicals R^{10} being able to be linked accompanied by the development of cycles.

36. Use of the epoxy resin according to one of claims 28 to 35 for the preparation of moulded bodies or coverings with flame-inhibiting properties.
37. Prepregs and bonding materials based on inorganic or organic reinforcing materials in the form of fibres, fleeces or woven fabrics or flat materials, prepared from an epoxy resin according to one of claims 28 to 35.
38. Circuit boards from prepregs prepared from glass fibre woven fabric and epoxy resin mixtures according to one of claims 28 to 35.
39. Circuit boards according to claim 38, characterized in that the composition used as flame retarder is derived from at least one derivative of the intramolecular ester of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid.

40. Use according to one of claims 19 to 27 when using epoxy resin in the electronics field, the composition used as flame retarder being derived from at least one derivative of the intramolecular ester of 4-hydroxybutane-1-phosphinic acid.

41. Process according to one of claims 8 to 12, characterized in that N-glycidyl compounds from aromatic or cycloaliphatic amines or polyamines are used as component b).

10